

Г.Н.Шиврин

**ХИМИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ
ХРОМАТИРОВАНИЯ
МЕДИ**

Г. Н. Шиврин

Химические основы хроматирования меди

Рязань
НП «Голос губернии»
2014

УДК 66.01

ББК 34.663.22

Ш 558

Рецензент: Алкацев Михаил Иосифович, профессор, доктор технических наук, заслуженный деятель науки Российской Федерации

Шиврин Г. Н.

Ш 558 Химические основы хроматирования меди / Монография. – Рязань: НП «Голос губернии», 2014. – 134 с.

ISBN 978-5-98436-031-9

Работа предпринята с целью научного обоснования технологии промышленного хроматирования меди. Выполнена систематизация и анализ литературных сведений о константах равновесия и потенциалах электродных реакций с участием различных соединений меди и хрома; рассчитаны неизвестные константы равновесия и электродные потенциалы реакций, протекающих в системе медь – хроматный раствор. Рассмотрены возможные формы нахождения соединений хрома (VI), хрома (Ш), меди (II), меди (I) в хроматных и сульфатных растворах при различных pH; возможные взаимодействия меди и ее соединений с хромом и его соединениями в водных растворах, взаимодействия соединений меди и хрома с сульфат-ионом; рассмотрены условия образования нерастворимых соединений хрома и меди, условия формирования антикоррозионного покрытия меди в хроматных растворах. Показана роль процессов комплексообразования и полимеризации соединений хрома (Ш) в образовании плотного и механически прочного слоя оксида хрома (Ш). Показано значение температуры и pH раствора в процессах хроматирования и электрохроматирования меди. Даны рекомендации по ведению процесса хроматирования в промышленных условиях.

Книга предназначена для работников производства, преподавателей учебных заведений, научных сотрудников и аспирантов соответствующего профиля. Может быть полезна студентам вузов и ссузов.

ББК 34.663.22

© Шиврин Г. Н., 2014

ISBN 978-5-98436-031-9

© НП «Голос губернии»,
оформление, 2014

ВВЕДЕНИЕ

Процесс формирования антакоррозионного слоя на поверхности какого-либо металла в хроматных растворах получил название хроматирование. Хроматирование применяют для защиты от коррозии поверхности многих тяжелых цветных металлов (цинка, меди, никеля, кадмия и др.) и их сплавов. Краткий обзор работ по хроматированию цветных металлов приведен в [1].

При контакте хроматного раствора с металлической поверхностью происходит большое количество химических и электродных реакций. Поэтому на различных металлах, в растворах различного состава и pH образуется довольно много различных промежуточных продуктов, что и фиксируют разные авторы. Электродные реакции могут быть интенсифицированы путем поляризации поверхности электрическим током.

Обычно хроматирование ведут в слабокислой среде ($\text{pH} = 1+5$). В этих условиях металл, поверхность которого подвергается хроматированию, частично растворяется и гидролизуется. Гидролизуются и растворимые соединения хрома. Поэтому химические и электрохимические процессы хроматирования протекают в слое рыхлых гидролитических осадков.

В ходе хроматирования на поверхности металла образуется тонкий слой оксидов хрома и других металлов, обладающих высокой механической прочностью и весьма стойких в окислительной среде (атмосферный воздух, растворы кислот и т.п.). В зависимости от толщины слоя он может быть бесцветным или окрашенным (например, декоративное хроматирование алюминия).

Применение метода термодинамического анализа и математического аппарата химической термодинамики позволило использовать мировой опыт изучения химических реакций с участием меди и хрома для исследования проблем, свя-

занных с промышленным применением процессов хроматирования.

Для выяснения возможных взаимодействий различных соединений хрома и меди необходимо систематизировать известные и рассчитать недостающие сведения о реакциях, протекающих в водных растворах, контактирующих с металлической медью и хромом и их малорастворимыми соединениями.

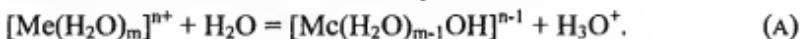
Систематического анализа процессов, происходящих при контакте металлической поверхности меди с хроматным раствором, а также при формировании антакоррозионного слоя оксидов хрома не производилось. Систематизация термодинамических характеристик реакций с участием соединений хрома и меди, расчет недостающей информации и анализ влияния условий процесса на возможность протекания различных реакций в ходе хроматирования меди приводится ниже.

Глава 1

ПРОЦЕССЫ, ВОЗМОЖНЫЕ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Общие соображения

Значительная часть химических превращений происходит в координационной сфере ионов путем замещения лигандов, окружающих ион, их ионизации, протонизации, оляции и других процессов. Поэтому обычно не учитываемые молекулы воды, входящие в состав координационной сферы аквокомплекса металла, участвуют в любых химических превращениях ионов металлов и должны участвовать в химических уравнениях растворенных соединений и в уравнениях реакций. В особенности это касается таких процессов как гидролиз катионов, который в нейтральной и слабокислой среде представляет собой обмен протоном между молекулой воды в координационной сфере гидратированного иона и одной из молекул воды, окружающей ион. Этот процесс осуществляется в ходе бинарного столкновения гидратированного иона металла $[M(H_2O)_m]^{n+}$, который соответствует всем требованиям к комплексному соединению и поэтому взят в квадратные скобки, со свободной молекулой воды.



В ходе столкновения протон из координационной сферы аквокомплекса переходит к молекуле внешней воды, превращая ее в ион гидроксония H_3O^+ , представляющий собой ион, который в качестве центрального иона-комплексообразователя координирует вокруг себя молекулы воды: $(H_3O)(H_2O)_m]^+$.

Поскольку точное число молекул воды в координационной сфере гидроксония в каждом конкретном случае установить трудно из-за легкой изменяемости m , а также в связи с неучастием координированных молекул воды в реакциях замещения лигандов и других химических процессах, обычно при написании уравнений химических реакций гидратиро-

ванный ион гидроксония пишут без координационной воды H_3O^+ или еще проще – как ион водорода H^+ . Условность такого написания очевидна, так как ион водорода H^+ – это протон, который в водном растворе может существовать только в гидратированном виде (в виде аквокомплекса иона гидроксония), но часто оправдана.

Протон, перешедший в ходе столкновения аквокомплекса металла с внешнесферной водой становится самостоятельной частицей и свободно перемещается в растворе, участвуя в столкновениях с другими частицами раствора, то есть в других химических реакциях, что и дает повод рассматривать его как гидратированный ион водорода.

Депротонизированный аквокомплекс металла содержит в координационной сфере иона металла гидроксид-ион и становится гидроксокомплексом металла. В зависимости от величины заряда иона металла депротонизация может происходить многократно вплоть до образования гидроксида металла, как правило, малорастворимого в воде, но от этого не утратившего свойства комплексного соединения. Химическую формулу гидроксида при этом следует писать с координационной водой $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_{m-n}(\text{OH})_n]$, так как наличие внутрисферных молекул воды является свидетельством дальнейшей возможности участия гидроксида металла в химических реакциях, в том числе и гидролизе.

Щелочной гидролиз (в отличие от кислотного, описанного выше) происходит в ходе столкновения молекулы гидроксида металла с гидроксид-ионом:



В уравнении (B) также допущена условность в написании химической формулы гидроксид-иона, так как не учтена координационная вода, хотя ион OH^- всегда сильно гидратирован в отличие от лиганда OH^- , входящего в координационную сферу иона металла. Поэтому реакция замещения лиганда H_2O в координационной сфере иона металла на внешнесферный гидроксид-ион не может протекать, так как связа-

на с большой затратой энергии на дегидратацию иона OH^- и гидроксида металла, не компенсированной энергией координационной связи $\text{Me} - \text{OH}$. Здесь также в ходе столкновения частиц происходит обмен протоном между ними. При этом в координационной сфере комплексного гидроксида металла появляется лиганд OH^- , а внешнесферный гидроксид-ион превращается в молекулу воды.

Кажущаяся одинаковость в обозначении лиганда OH^- в координационной сфере металла и гидратированного гидроксид-иона в растворе не является основанием для вывода об их взаимозаменяемости в ходе реакции (B).

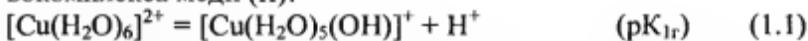
Однако, приведенные выше соображения часто не являются достаточным поводом для усложнения уравнений реакций с участием ионов H^+ и OH^- . Если приведенные соображения считать само собой разумеющимися, то в реакциях гидролиза и диссоциации кислот гидратированные ионы оксония и гидроксид-ионы в растворе можно обозначать как H^+ и OH^- , соответственно.

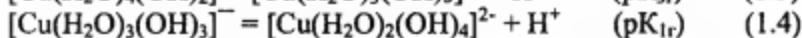
В уравнениях этих же реакций гидроксокомплексы металла следует записывать с координационной водой, хотя в индексах каких-либо параметров гидроксосоединения, по-видимому, можно записывать сокращенно, без воды. Например, $\text{FMe}(\text{OH})^{n-}/\text{Me}$, $\text{LMe}(\text{OH})_n$ и т.п.

Реакции гидролиза различных соединений меди (II) в водном растворе

В слабокислом растворе медь (II) может находиться в виде катионов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^+$. В присутствии сульфат-ионов возможно также образование сульфатокомплекса $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)]$.

Очень важную роль в превращениях соединений меди (II) в водных растворах играют процессы гидролиза катиона $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Известны четыре ступени гидролиза аквокомплекса меди (II):

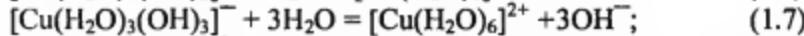
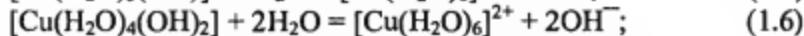
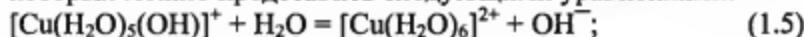




Систематизация сведений о константах гидролиза ионов приведена в работе [2]. На основании сравнения литературных данных авторы [2] приходят к выводу о наиболее вероятных значениях констант первых четырех ступеней гидролиза Cu^{2+} : $\text{pK}_{1r} = 7,5$; $\text{pK}_{2r} = 7,0$; $\text{pK}_{3r} = 12,7$; $\text{pK}_{4r} = 13,9$, однако считают, что величина $\text{pK}_{1r} = 7,5$ явно завышена, так как должно быть:

$$\text{pK}_{1r} < \text{pK}_{2r} = 7,0.$$

В результате ступенчатого гидролиза образуются гидроксокомплексы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{2-}$, реакции диссоциации которых можно представить следующими уравнениями:



Константы равновесия реакций (1.5) - (1.8) связаны с константами гидролиза K_{1r} , K_{2r} , K_{3r} , K_{4r} уравнениями

$$\text{pK}_{1.5} = \text{pK}_w - \text{pK}_{1r}; \quad (1.9)$$

$$\text{pK}_{1.6} = 2\text{pK}_w - \text{pK}_{1r} - \text{pK}_{2r}; \quad (1.10)$$

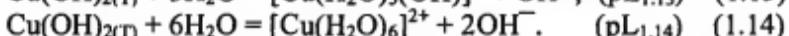
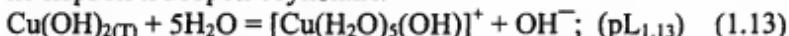
$$\text{pK}_{1.7} = 3\text{pK}_w - \text{pK}_{1r} - \text{pK}_{2r} - \text{pK}_{3r}; \quad (1.11)$$

$$\text{pK}_{1.8} = 4\text{pK}_w - \text{pK}_{1r} - \text{pK}_{2r} - \text{pK}_{3r} - \text{pK}_{4r}. \quad (1.12)$$

По известным значениям pK_{1r} , pK_{2r} , pK_{3r} , pK_{4r} и pK_w (K_w – константа ионизации воды) можно рассчитать величины констант $\text{pK}_{1.5}$, $\text{pK}_{1.6}$, $\text{pK}_{1.7}$, $\text{pK}_{1.8}$.

Полная константа диссоциации комплексного соединения меди $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{2-}$ по данным [3] равна $K_A = K_{1.8} = 7,6 \cdot 10^{-17}$ ($\text{pK}_D = 16,12$). Если принять $\text{pK}_{1.8} = 16,12$, то $\text{pK}_{1.5}$, рассчитанный по уравнению (1.12), составит 6,28, что меньше экспериментального 7,5 и удовлетворяет требованию $\text{pK}_{1r} < \text{pK}_{2r}$. Однако, $\text{pK}_{1.5}$ по данным [3] равно 6,47, что соответствует $\text{pK}_{1r} = 7,53$, что подтверждает аномальное значение pK_{1r} других авторов.

В [4, 5] и др. источниках приводятся произведения растворимости гидроксида меди (II) при диссоциации $\text{Cu}(\text{OH})_2$ по первой и второй ступеням:



Разность уравнений (1.14) и (1.13) приводит к уравнению (1.5). Поэтому $\text{pK}_{1.5} = \text{pL}_{1.14} - \text{pL}_{1.13} = 19,66 - 12,66 = 7,0$. Следовательно, согласно уравнению (1.9), $\text{pK}_{1\text{r}} = \text{pK}_w - \text{pK}_{1.5} = 14,0 - 7,0 = 7,0$. В этом случае $\text{pK}_{1\text{r}} = \text{pK}_{2\text{r}} = 7,0$.

Ввиду большой достоверности величин произведения растворимости $\text{Cu}(\text{OH})_2$ принимаем $\text{pK}_{1\text{r}} = 7,0$.

Результаты расчета констант равновесия реакций с участием различных растворимых соединений меди (II) и твердых осадков приведены в табл. 1 и 2.

Сравнение уравнений (1.14) и (1.6) могло бы привести к выводу, что это одно и то же уравнение, но большое отличие $\text{pK}_{1.6} = 14,0$ и $\text{pL}_{1.14} = 19,66$, значительно превышающее точность расчета $\text{pK}_{1.6}$ и $\text{pK}_{1\text{r}}$, позволяет считать, что комплекс $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ и твердый осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – не одно и то же вещество. По разности уравнений (1.14) и (1.6) получим уравнение реакции



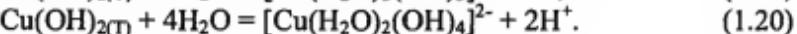
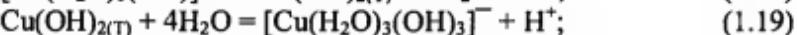
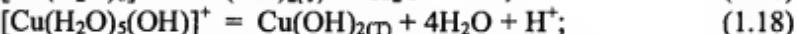
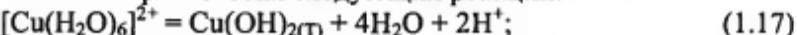
для которой

$$\text{pK}_{1.15} = \text{pL}_{1.14} - \text{pK}_{1.6} = 19,66 - 14,0 = 5,66. \quad (1.16)$$

Аналогичный результат может быть получен и по разности уравнений реакций (1.13) и (1.5). Тогда,

$$\text{pK}_{1.15} = \text{pL}_{1.13} - \text{pK}_{1.5} = 5,66.$$

Используя уравнения (1.1) – (1.4) и (1.15), рассчитываем константы равновесия следующих реакций:



$$\text{pK}_{1.17} = \text{pK}_{1\text{r}} + \text{pK}_{2\text{r}} - \text{pK}_{1.15} = 8,34; \quad (1.21)$$

$$\text{pK}_{1.18} = \text{pK}_{2\text{r}} - \text{pK}_{1.15} = 1,34; \quad (1.22)$$

$$pK_{1,19} = pK_{3r} + pK_{1,15} = 18,36; \quad (1.23)$$

$$pK_{1,20} = pK_{3t} + pK_{4r} + pK_{1,15} = 12,16. \quad (1.24)$$

Таблица 1

Произведения растворимости и константы равновесия реакций с участием оксида, гидроксида и гидроксокомплексов меди (II) (стандартное состояние при $pH = 0$)

Реакции	pK, pL
$[Cu(H_2O)_6]^{2+} = [Cu(H_2O)_5(OH)]^+ + H^+$	7,0
$[Cu(H_2O)_5(OH)]^+ = [Cu(H_2O)_4(OH)_2] + H^+$	7,0 [2]
$[Cu(H_2O)_4(OH)_2] = [Cu(H_2O)_3(OH)_3]^- + H^+$	12,7 [2]
$[Cu(H_2O)_3(OH)_3]^- = [Cu(H_2O)_2(OH)_4]^{2-} + H^+$	13,9 [2]
$[Cu(H_2O)_5(OH)]^+ + H^+ = [Cu(H_2O)_6]^{2+}$	-7,0
$[Cu(H_2O)_4(OH)_2] + 2H^+ = [Cu(H_2O)_6]^{2+}$	-14,0
$[Cu(H_2O)_3(OH)_3]^- + 3H^+ = [Cu(H_2O)_6]^{2+}$	-26,7
$[Cu(H_2O)_2(OH)_4]^{2-} + 4H^+ = [Cu(H_2O)_6]^{2+}$	-40,6
$Cu(OH)_{2(T)} + 4H_2O = [Cu(H_2O)_4(OH)_2]$	5,66
$Cu(OH)_{2(T)} + 4H_2O + H^+ = [Cu(H_2O)_5(OH)]^+$	-1,34
$Cu(OH)_{2(T)} + 4H_2O + 2H^+ = [Cu(H_2O)_6]^{2+}$	-8,34
$Cu(OH)_{2(T)} + 4H_2O = [Cu(H_2O)_3(OH)_3]^- + H^+$	18,36
	(18,0 [5])
$Cu(OH)_{2(T)} + 4H_2O = [Cu(H_2O)_2(OH)_4]^{2-} + 2H^+$	32,16
$Cu(OH)_{2(T)} + 4H_2O = H^+ + HCuO_2^-$	19,0 [4]
$Cu(OH)_{2(T)} + 4H_2O = 2H^+ + CuO_2^{2-}$	30,81
$HCuO_2^- = H^+ + CuO_2^{2-}$	11,81
$CuO + 5H_2O + 2H^+ = [Cu(H_2O)_6]^{2+}$	-7,88
$CuO + 5H_2O + H^+ = [Cu(H_2O)_5(OH)]^+$	-0,88
$CuO + 5H_2O = [Cu(H_2O)_4(OH)_2]$	6,12
$CuO + 5H_2O = [Cu(H_2O)_3(OH)_3]^- + H^+$	18,82
$CuO + 5H_2O = [Cu(H_2O)_2(OH)_4]^{2-} + 2H^+$	32,72
$CuO + 5H_2O = H^+ + HCuO_2^-$	19,46
$CuO + 5H_2O = 2H^+ + CuO_2^{2-}$	31,27
$[Cu(H_2O)_5(OH)]^+ = [Cu(H_2O)_3(OH)_3]^- + 2H^+$	19,7
$[Cu(H_2O)_5(OH)]^+ = [Cu(H_2O)_2(OH)_4]^{2-} + 3H^+$	33,6
$[Cu(H_2O)_4(OH)_2] = [Cu(H_2O)_2(OH)_4]^{2-} + 2H^+$	26,6

Таблица 2

Константы равновесия и произведения растворимости реакций с участием оксида, гидроксида и гидроксокомплексов меди (II) (стандартное состояние при $pH = 14,0$)

Реакции	pK, pL
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 4\text{OH}^-$	15,4
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^- + 3\text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 3\text{OH}^-$	15,3
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] + 2\text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{OH}^-$	14,0
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+ + \text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{OH}^-$	7,0
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^- + 2\text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+ + 2\text{OH}^-$	8,3
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^- + \text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] + \text{OH}^-$	1,3
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] + \text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+ + \text{OH}^-$	7,0
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+ + 3\text{OH}^-$	8,4
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] + 2\text{OH}^-$	1,4
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{2-} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^- + \text{OH}^-$	0,1
$\text{Cu}(\text{OH})_{2(T)} + 6\text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{OH}^-$	19,66 [4]
$\text{Cu}(\text{OH})_{2(T)} + 5\text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+ + \text{OH}^-$	12,66 [4]
$\text{Cu}(\text{OH})_{2(T)} + 4\text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$	5,66
$\text{Cu}(\text{OH})_{2(T)} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^-$	4,36
$\text{Cu}(\text{OH})_{2(T)} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^- = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{2-}$	4,16
$\text{Cu}(\text{OH})_{2(T)} = \text{CuO}_{(T)} + \text{H}_2\text{O}$	-0,46
$\text{Cu}(\text{OH})_{1,5}(\text{SO}_4)_{0,25} = \text{Cu}^{2+} + 1,5\text{OH}^- + 0,25\text{SO}_4^{2-}$	17,15 [4]
$\text{Cu}(\text{OH})_{1,5}(\text{SO}_4)_{0,25} + 6\text{H}_2\text{O} =$ $= [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 1,5\text{OH}^- + 0,25\text{SO}_4^{2-}$	17,4
$\text{CuO} + 7\text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{OH}^-$	20,12;
	20,40 [5]
$\text{CuO} + 6\text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+ + \text{OH}^-$	13,12
$\text{CuO} + 5\text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$	6,12
$\text{CuO} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^-$	4,82
$\text{CuO} + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^- = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{2-}$	4,72

Для реакции диссоциации гидроксида меди (II)



известно произведение растворимости: $pL_{1,25} = 19,0$ [4],

для реакции второй ступени диссоциации



константа равновесия неизвестна.

Рассчитаем недостающую информацию алгебраическим суммированием следующих электродных реакций с известной величиной стандартного потенциала:



Для реакции



константа равновесия будет иметь следующее значение:

$$\lg K_{1.27} = 2E^\circ_{1.27}/(2,3RT/F) =$$

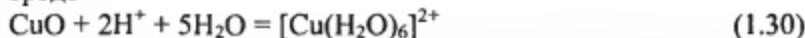
$$= 2[\varphi^\circ \text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu} - \varphi^\circ \text{CuO}_2^{2-}/\text{Cu} + (2,3RT/2F)2pK_w]/(2,3RT/F) =$$

$$= -30,81. \quad (1.28)$$

Тогда для реакции (1.26) получим:

$$pK_{1.26} = pK_{1.27} - pK_{1.25} = 11,81. \quad (1.29)$$

Реакцию растворения оксида меди (II) CuO в кислой среде



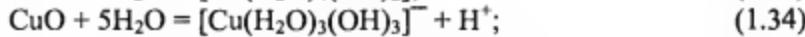
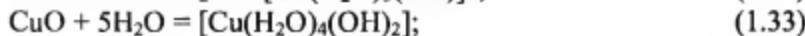
получим путем алгебраического суммирования следующих электродных реакций с известной величиной стандартного потенциала:



$$\lg K_{1.30} = 2E^\circ_{1.30}/(2,3RT/F) =$$

$$= 2[\varphi^\circ \text{CuO}/\text{Cu} - \varphi^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}]/(2,3RT/F) = 7,88. \quad (1.31)$$

В водных растворах возможно протекание реакций с участием оксида меди (II):



Константы равновесия реакций (1.32) - (1.35) рассчитываем по уравнениям

$$pK_{1.32} = pK_{1.30} + pK_{1r};$$

$$pK_{1.33} = pK_{1.30} + pK_{1r} + pK_{2r};$$

$$pK_{1.34} = pK_{1.30} + pK_{1r} + pK_{2r} + pK_{3r};$$

$$pK_{1.35} = pK_{1.30} + pK_{1r} + pK_{2r} + pK_{3r} + pK_{4r}.$$

Результаты расчета $pK_{1.32}$, $pK_{1.33}$, $pK_{1.34}$, $pK_{1.35}$ приведены в табл.1.

Константу равновесия реакции перехода оксида меди (II) в гидроксид



рассчитаем по уравнению

$$pK_{1.36} = pK_{1.30} + pK_{1.17} = -7,88 + 8,34 = 0,46.$$

Константы равновесия реакций



рассчитаем по уравнениям

$$pK_{1.37} = pK_{1.36} + pL_{1.25} = 0,46 + 19,0 = 19,46;$$

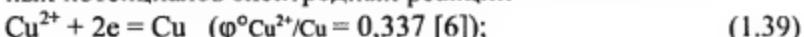
$$pK_{1.38} = pK_{1.36} + pK_{1.27} = 0,46 + 30,81 = 31,27.$$

Результаты расчетов констант равновесия различных реакций, сопровождающих процесс гидролиза при стандартном $pH = 0$ и $pH = 14$, приведенные в табл.1 и 2, позволяют осуществить термодинамический анализ влияния pH на гидролиз растворимых и нерастворимых соединений меди (II).

Электродные реакции с участием соединений меди (II)

При хроматировании металлическая поверхность меди находится в контакте с водными растворами и на ней могут протекать различные электродные реакции, в первую очередь реакции растворения и гидролиза. Литературных данных по электродным реакциям с участием соединений меди значительно меньше, чем требуется для рассмотрения физико-химических основ процесса хроматирования (табл. 3). Поэтому необходимо произвести расчет стандартных потенциалов недостающих реакций.

Основополагающими при расчете стандартных потенциалов электродных реакций принимаем величины стандартных потенциалов электродных реакций



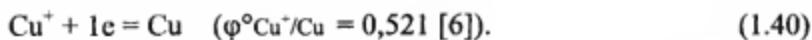


Таблица 3

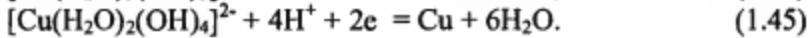
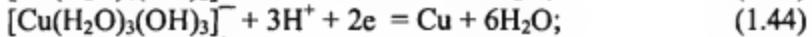
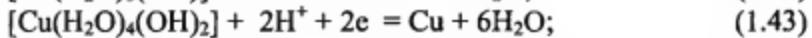
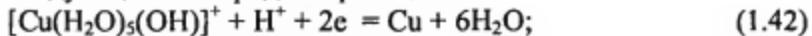
Стандартные потенциалы электродных реакций с участием гидроксокомплексов меди (II)

Электродные реакции	$\varphi^\circ, \text{В}$
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu} + 6\text{H}_2\text{O}$	0,337 [6]
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+ + \text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Cu} + 6\text{H}_2\text{O}$	0,544
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Cu} + 6\text{H}_2\text{O}$	0,771
$\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{T})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,604
$\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$	0,570 [6,7]
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Cu} + 6\text{H}_2\text{O}$	1,147
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Cu} + 6\text{H}_2\text{O}$	1,570
$\text{HCuO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,166
$\text{CuO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,515 [6,7]
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+ + 2\text{e} = \text{Cu} + 5\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$	0,130
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] + 2\text{e} = \text{Cu} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	-0,057
$\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{T})} + 2\text{e} = \text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0,224 [6]
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^- + 2\text{e} = \text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{OH}^-$	-0,095
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{2-} + 2\text{e} = \text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{OH}^-$	-0,086
$\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0,258
$\text{HCuO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Cu} + 3\text{OH}^-$	-0,076
$\text{CuO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Cu} + 4\text{OH}^-$	-0,141

Уравнения реакций (1.39) и (1.40) написаны так, как их обычно пишут в справочной литературе. Нам понадобится более полное написание уравнения (1.39):



Совместное решение уравнений реакций (1.41) и (1.1) - (1.4) позволяет рассчитать стандартные потенциалы следующих электродных реакций:



Стандартные электродные потенциалы реакций (1.42) - (1.45), рассчитанные по уравнениям

$$\varphi^{\circ}_{1.42} = \varphi^{\circ}\text{CuOH}^{\cdot}/\text{Cu} = \varphi^{\circ}\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} + (2,3\text{RT}/2\text{F})\text{pK}_{1r};$$

$$\varphi^{\circ}_{1.43} = \varphi^{\circ}\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu} = \varphi^{\circ}\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} + (2,3\text{RT}/2\text{F})[\text{pK}_{1r} + \text{pK}_{2r}];$$

$$\varphi^{\circ}_{1.44} = \varphi^{\circ}\text{Cu}(\text{OH})_3^{\cdot}/\text{Cu} =$$

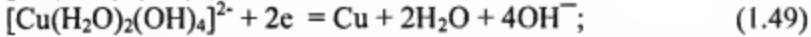
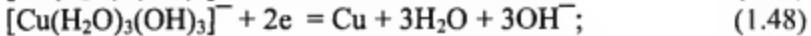
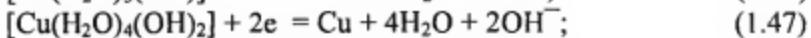
$$= \varphi^{\circ}\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} + (2,3\text{RT}/2\text{F})[\text{pK}_{1r} + \text{pK}_{2r} + \text{pK}_{3r}];$$

$$\varphi^{\circ}_{1.45} = \varphi^{\circ}\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Cu} =$$

$$= \varphi^{\circ}\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} + (2,3\text{RT}/2\text{F})[\text{pK}_{1r} + \text{pK}_{2r} + \text{pK}_{3r} + \text{pK}_{4r}];$$

приведены в табл. 3.

Реакции (1.42) – (1.45) описывают равновесие металлической меди с ее окисленными соединениями в кислой среде. В щелочной среде это равновесие выражают следующие реакции:



Стандартные электродные потенциалы реакций (1.46) – (1.49), рассчитанные по уравнениям

$$\varphi^{\circ}_{1.46} = \varphi^{\circ}\text{CuOH}^{\cdot}/\text{Cu}, \text{OH}^- = \varphi^{\circ}_{1.42} - (2,3\text{RT}/2\text{F})\text{pK}_w;$$

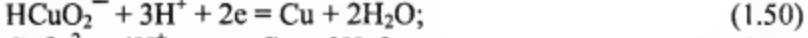
$$\varphi^{\circ}_{1.47} = \varphi^{\circ}\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}, \text{OH}^- = \varphi^{\circ}_{1.43} - (2,3\text{RT}/2\text{F})\text{pK}_w;$$

$$\varphi^{\circ}_{1.48} = \varphi^{\circ}\text{Cu}(\text{OH})_3^{\cdot}/\text{Cu}, \text{OH}^- = \varphi^{\circ}_{1.44} - (2,3\text{RT}/2\text{F})\text{pK}_w;$$

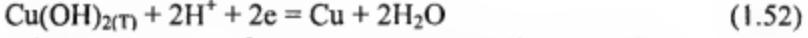
$$\varphi^{\circ}_{1.49} = \varphi^{\circ}\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Cu}, \text{OH}^- = \varphi^{\circ}_{1.45} - (2,3\text{RT}/2\text{F})\text{pK}_w;$$

приведены в табл. 3.

В системе Cu – H₂O в кислой среде (pH = 0) возможны электродные реакции



стандартные электродные потенциалы которых взаимосвязаны с потенциалом реакции



$$(\varphi^{\circ}\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{H}^+/\text{Cu} = -0,224 + (2,3\text{RT}/2\text{F})\text{pK}_w = 0,604 \text{ В});$$

$$\varphi^{\circ}_{1.50} = \varphi^{\circ}\text{HCu}_2\text{O}^{\cdot}, \text{H}^+/\text{Cu} = -0,224 + (2,3\text{RT}/2\text{F})\text{pL}_{1.25};$$

$$\varphi^{\circ}_{1.51} = \varphi^{\circ}\text{Cu}_2\text{O}^{2-}, \text{H}^+/\text{Cu} = -0,604 + (2,3\text{RT}/2\text{F})\text{pL}_{1.27}.$$

В щелочной среде ($\text{pH} = 14$) в системе $\text{Cu} - \text{H}_2\text{O}$ возможны реакции



стандартные электродные потенциалы которых взаимосвязаны с потенциалом реакций (1.50) и (1.51):

$$(\varphi^\circ \text{HCuO}_2^-/\text{Cu,OH}^- = \varphi^\circ_{1.50} - 3(2,3\text{RT}/2\text{F})\text{pK}_w;$$

$$(\varphi^\circ \text{CuO}_2^{2-}/\text{Cu,OH}^- = \varphi^\circ_{1.51} - 4(2,3\text{RT}/2\text{F})\text{pK}_w.$$

Для электродной реакции



известен стандартный электродный потенциал ($\varphi^\circ_{1.55} = 0,570$ [6, 7]). Следовательно, стандартный потенциал электродной реакции



$$(\varphi^\circ \text{CuO}/\text{Cu,OH}^- = \varphi^\circ_{1.55} - 2(2,3\text{RT}/2\text{F})\text{pK}_w.$$

Известные и рассчитанные нами потенциалы электродных реакций, которые могут протекать на поверхности металлической меди, сведены в табл. 3. Для протекания приведенных реакций необходимо вводить в раствор окислитель, либо поляризовать медь электрическим током.

Реакции с участием соединений меди (I)

Информация об электродных процессах с участием соединений меди (I) скучная, подчас противоречивая.

Рассмотрим в первую очередь термодинамическую возможность окисления меди в водных растворах до оксида меди (I) Cu_2O . Эта реакция, в зависимости от pH раствора, может быть записана следующим образом:

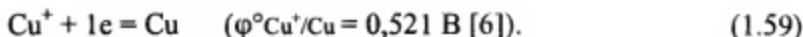


$$(\varphi^\circ \text{Cu}_2\text{O, H}^+/\text{Cu} = 0,471 \text{ В} [7]);$$



$$(\varphi^\circ \text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu,OH}^- = -0,358 \text{ В} [6]).$$

Произведение растворимости Cu_2O рассчитаем по известным стандартным потенциалам электродных реакций (1.58) и



Следовательно, для реакции



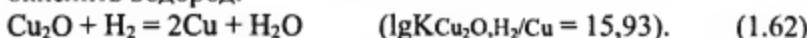
$$p\text{LCu}_2\text{O} = (\varphi^\circ \text{Cu}^+/\text{Cu} - \varphi^\circ \text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu, OH}^-)/0,02957 = 29,69.$$

Константу равновесия реакции растворения оксида меди (I) в кислой среде



рассчитываем, используя величину его произведения растворимости: $pK_{1.61} = p\text{LCu}_2\text{O} - 2pK_w = 1.69$.

Таким образом, оксид меди (I) довольно сильный окислитель в кислой среде ($\varphi^\circ \text{Cu}_2\text{O, H}^+/\text{Cu} = 0,471 \text{ В}$) и способен окислить водород:



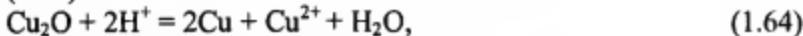
При катодной поляризации медного электрода, покрытого Cu_2O , выделение водорода обусловит восстановление оксидной пленки до металла. Однако, в сульфатном растворе Cu_2SO_4 чрезвычайно неустойчив и диспропорционирует на сульфат меди (II) и металлическую медь.



Константу равновесия реакции диспропорционирования меди (1.63) можно рассчитать следующим образом:

$$\lg K_{1.63} = (\varphi^\circ \text{Cu}^+/\text{Cu} - \varphi^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu})/0,02957 = 6,22.$$

Поэтому в сульфатных растворах протекает реакция, уравнение которой получим, суммируя уравнения (1.61) и (1.63):



для которой $\lg K_{1.64} = \lg K_{1.61} + \lg K_{1.63} = 4,53$.

Таким образом, в растворе серной кислоты Cu_2O растворяется с выделением металлической меди и сульфата меди (II), причем концентрация меди в растворе однозначно связана с pH :

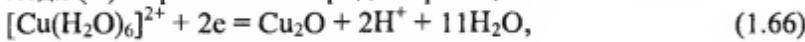
$$K_{1.64} = \text{CCu}^{2+}/(\text{CH}^+)^2 \text{ и}$$

$$\lg \text{CCu}^{2+} = \lg K_{1.64} + 2\lg \text{CH}^+ = 4,53 - 2\text{pH}. \quad (1.65)$$

При $\text{pH} \leq 2,26 \quad \text{CCu}^{2+} \geq 1 \text{ моль/л.}$

Следовательно, наличие пленки Cu_2O на меди при $\text{pH} < 2,3$ практически невозможно. Растворение же ее может происходить при более высоком pH .

Сосуществование оксида меди (I) Cu_2O с сульфатом меди (II) выражает электродная реакция



стандартный потенциал которой

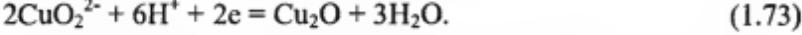
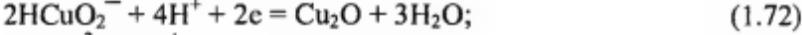
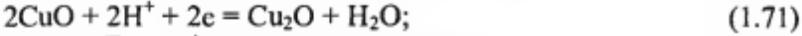
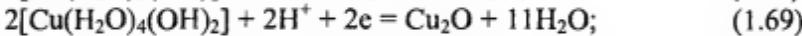
$$\varphi^{\circ}_{1.66} = \varphi^{\circ}\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O},\text{H}^+ = 0,203 \text{ В} [6, 7].$$

Если на медном катоде выделится водород, то это может привести к образованию пленки Cu_2O .



$$\lg K_{1.67} = 6,865.$$

Сосуществование Cu_2O с гидроксокомплексами меди (II) выражают реакции



Стандартные потенциалы приведенных электродных реакций рассчитываем следующим образом.

$$\varphi^{\circ}_{1.68} = 2\varphi^{\circ}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{+},\text{H}^+/\text{Cu} - \varphi^{\circ}\text{Cu}_2\text{O},\text{H}^+/\text{Cu} = 0,617.$$

$$\varphi^{\circ}_{1.69} = 2\varphi^{\circ}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+},\text{H}^+/\text{Cu} - \varphi^{\circ}\text{Cu}_2\text{O},\text{H}^+/\text{Cu} = 1,072.$$

$$\varphi^{\circ}_{1.70} = 2\varphi^{\circ}\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{T})}^{+},\text{H}^+/\text{Cu} - \varphi^{\circ}\text{Cu}_2\text{O},\text{H}^+/\text{Cu} = 0,737.$$

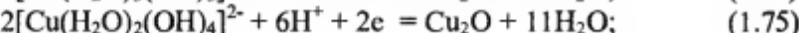
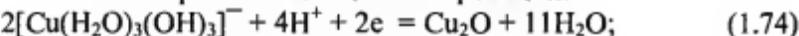
$$\varphi^{\circ}_{1.71} = 2\varphi^{\circ}\text{CuO},\text{H}^+/\text{Cu} - \varphi^{\circ}\text{Cu}_2\text{O},\text{H}^+/\text{Cu} = 0,669.$$

$$\varphi^{\circ}_{1.72} = 2\varphi^{\circ}\text{HCuO}_2^{-},\text{H}^+/\text{Cu} - \varphi^{\circ}\text{Cu}_2\text{O},\text{H}^+/\text{Cu} = 1,861.$$

$$\varphi^{\circ}_{1.73} = 2\varphi^{\circ}\text{CuO}_2^{2-},\text{H}^+/\text{Cu} - \varphi^{\circ}\text{Cu}_2\text{O},\text{H}^+/\text{Cu} = 2,559.$$

Полученное значение $\varphi^{\circ}_{1.73}$ практически совпадает с литературной величиной $\varphi^{\circ}_{1.73} = 2,560$ [6,7], что является подтверждением правильности принятой системы расчета стандартных потенциалов реакций (1.68) - (1.73).

Рассмотрим также еще такие реакции:



Рассчитаем для них величины стандартных электродных потенциалов.

$$\varphi^{\circ} 1.74 = 2\varphi^{\circ}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^{+}, \text{H}^{+}/\text{Cu} - \varphi^{\circ} \text{Cu}_2\text{O}, \text{H}^{+}/\text{Cu} = 1,823.$$

$$\varphi^{\circ} 1.75 = 2\varphi^{\circ}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{2-}, \text{H}^{+}/\text{Cu} - \varphi^{\circ} \text{Cu}_2\text{O}, \text{H}^{+}/\text{Cu} = 2,669.$$

Результаты расчетов стандартных потенциалов различных электродных реакций с участием соединений меди (II) и Cu_2O приведены в табл. 4.

Таблица 4
Стандартные потенциалы электродных реакций с участием соединений меди (I)

Электродные реакции	φ° , В
$\text{Cu}^{+} + 1\text{e} = \text{Cu}$	0,521
$2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^{+} + 11\text{H}_2\text{O}$	0,203 [6,7]
$2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{+} + 2\text{e} = \text{Cu}_2\text{O} + 11\text{H}_2\text{O}$	0,617
$2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+} + 2\text{H}^{+} + 2\text{e} = \text{Cu}_2\text{O} + 11\text{H}_2\text{O}$	1,072
$2\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{T})} + 2\text{H}^{+} + 2\text{e} = \text{Cu}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,737
$2\text{CuO} + 2\text{H}^{+} + 2\text{e} = \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	0,669 [6,7]
$2\text{HCuO}_2^{-} + 4\text{H}^{+} + 2\text{e} = \text{Cu}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,861
$2\text{CuO}_2^{2-} + 6\text{H}^{+} + 2\text{e} = \text{Cu}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	2,560 [6,7]
$2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^{-} + 4\text{H}^{+} + 2\text{e} = \text{Cu}_2\text{O} + 11\text{H}_2\text{O}$	1,823
$2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{2-} + 6\text{H}^{+} + 2\text{e} = \text{Cu}_2\text{O} + 11\text{H}_2\text{O}$	2,669
$\text{CuOH} + \text{H}^{+} + 1\text{e} = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$	0,480
$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^{+} + 2\text{e} = 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$	0,471 [6]
$2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{OH}^{-} + 2\text{e} = \text{Cu}_2\text{O} + 13\text{H}_2\text{O}$	1,031
$2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{+} + 2\text{e} = \text{Cu}_2\text{O} + 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^{-}$	0,244
$2\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{T})} + 2\text{e} = \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^{-}$	-0,091
$2\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{OH}^{-}$	-0,159
$2\text{HCuO}_2^{-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Cu}_2\text{O} + 4\text{OH}^{-}$	0,205
$2\text{CuO}_2^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Cu}_2\text{O} + 6\text{OH}^{-}$	0,076
$2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^{-} + 2\text{e} = \text{Cu}_2\text{O} + 7\text{H}_2\text{O} + 4\text{OH}^{-}$	0,167
$2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{2-} + 2\text{e} = \text{Cu}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O} + 6\text{OH}^{-}$	0,185
$\text{CuOH} + 1\text{e} = \text{Cu} + \text{OH}^{-}$	-0,348
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 2\text{Cu} + 2\text{OH}^{-}$	-0,357 [6]

Все соединения меди (II), участвующие в реакциях (1.68) - (1.75), легко восстанавливаются водородом до оксида меди (I) Cu_2O .

Аналогично расчету константы равновесия, проведенному для реакции (1.67), константы равновесия реакций восстановления гидроксокомплексов меди (II) водородом рассчитаны по уравнению

$$\lg K_i = E^\circ_i / 0,02957 = (\varphi^\circ_i - \varphi^\circ_{H^+H_2}) / 0,02957 = \varphi^\circ_i / 0,02957. \quad (1.76)$$

Результаты расчета K_i приведены в табл. 5.

Таблица 5

Константы равновесия реакций с участием соединений меди (I)

Реакции	pK, pL
$Cu_2O + H_2O = 2Cu^+ + 2OH^-$	-29,69
$Cu_2O + 2H^+ = 2Cu^+ + H_2O$	-1,69
$2Cu^+ = Cu + Cu^{2+}$	6,22
$Cu_2O + H_2 + 2e = 2Cu + H_2O$	15,93
$Cu_2O + 2H^+ = Cu + Cu^{2+} + H_2O$	4,53
$2[Cu(H_2O)_6]^{2+} + H_2 = Cu_2O + 4H^+ + 11H_2O$	6,865
$2[Cu(H_2O)_5(OH)]^+ + H_2 = Cu_2O + 2H^+ + 11H_2O$	20,87
$2[Cu(H_2O)_4(OH)_2] + H_2 = Cu_2O + 11H_2O$	36,25
$2Cu(OH)_{2(T)} + H_2 = Cu_2O + 3H_2O$	24,92
$2CuO + H_2 = Cu_2O + H_2O$	22,62
$2HCuO_2^- + 2H^+ + H_2 = Cu_2O + 3H_2O$	62,935
$2CuO_2^{2-} + 4H^+ + H_2 = Cu_2O + 3H_2O$	86,54
$2[Cu(H_2O)_3(OH)_3]^- + 2H^+ + H_2 = Cu_2O + 11H_2O$	61,65
$2[Cu(H_2O)_2(OH)_4]^{2-} + 4H^+ + H_2 = Cu_2O + 11H_2O$	90,26
$CuOH = Cu^+ + OH^-$	-14,7 [5]
$0,5Cu_2O + 0,5H_2O = Cu^+ + OH^-$	-15,17 [5]
$CuOH = 0,5H_2O + 0,5Cu_2O$	0,47

Глава 2

ВЛИЯНИЕ РН НА ПРОЦЕССЫ ГИДРОЛИЗА И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СУЛЬФАТНОМ РАСТВОРЕ

Влияние pH на существование соединений меди (I)

В зависимости от pH медь (I) может быть в растворе в виде катиона Cu^+ или выпадать в осадок в виде оксида $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{T})}$.



Константа равновесия реакции (2.1) однозначно связывает концентрацию меди (I) в растворе с его pH:

$$K_{2.1} = (\text{CCu}^+)^2 / (\text{CH}^+)^2. \quad (2.2)$$

Следовательно,

$$\lg \text{CCu}^+ = 0,5 \lg K_{2.1} + \lg \text{CH}^+ = 0,5 \lg K_{2.1} - \text{pH} - \lg \gamma_{\pm}, \quad (2.3)$$

где γ_{\pm} - среднеионный коэффициент активности серной кислоты при данной ионной силе раствора; $\lg K_{2.1} = -1,692$ (см. табл. 5).

Значительная концентрация иона Cu^+ ($\text{CCu}^+ > 0,1$ моль/л) в растворе серной кислоты возможна при $\text{pH} \leq 1$. При более высоком pH концентрацию Cu^+ можно рассчитывать по уравнению

$$\lg \text{CCu}^+ = -0,846 - \text{pH}. \quad (2.4)$$

При $\text{pH} = 0$ ($\text{CH}_2\text{SO}_4 \geq 1 \text{ M}$, $\gamma_{\pm} = 0,132$ [4]) $\lg \text{CCu}^+ = 0,04$;

при $\text{pH} = 1$ ($\text{CH}_2\text{SO}_4 \approx 0,15 \text{ M}$, $\gamma_{\pm} = 0,24$) $\lg \text{CCu}^+ = -1,226$;

при $\text{pH} = 2$ ($\text{CH}_2\text{SO}_4 \approx 0,02 \text{ M}$, $\gamma_{\pm} = 0,45$) $\lg \text{CCu}^+ = -2,50$;

при $\text{pH} \geq 3$ концентрация Cu^+ весьма мала ($< 10^{-4} \text{ M}$).

Присутствие в растворе комплексообразователей может повысить устойчивость соединений меди (I) и при более высоком pH (например, в хлоридных растворах). Но в растворе серной кислоты устойчивость соединений меди (I) мала, происходит диспропорционирование ее на сульфат меди (II) и металлическую медь. Этот процесс отражает уравнение реакции



Константа равновесия реакции (2.5) также однозначно связывает концентрацию меди (II) с pH раствора, контактирующего с осадком Cu_2O и металлической медью:

$$K_{2.5} = (\text{CCu}^{2+}) / (\text{CH}^+)^2. \quad (2.6)$$

Следовательно,

$$\lg \text{CCu}^{2+} = \lg K_{2.5} + 2 \lg \text{CH}^+ = \lg K_{2.5} - 2 \text{pH} - 2 \lg \gamma_{\pm}, \quad (2.7)$$

где $\lg K_{2.5} = 4,530$ (см. табл. 5).

При $\text{pH} \geq 3$ растворимость $\text{Cu}_2\text{O}_{(T)}$ по реакции (2.5) становится термодинамически маловероятной. В более кислой среде растворение $\text{Cu}_2\text{O}_{(T)}$ возможно по реакциям (2.1) и (2.5).

Равная концентрация ионов Cu^+ и Cu^{2+} в растворе, контактирующем с осадком $\text{Cu}_2\text{O}_{(T)}$ возможна при pH, величину которого можно рассчитать, приравняв уравнения (2.3) и (2.7).

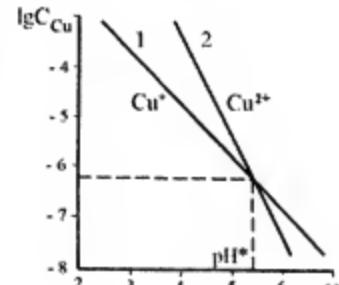
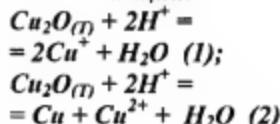
$$\text{pH}^* = \lg K_{2.5} - 0,5 \lg K_{2.1} - \lg \gamma_{\pm} = 5,376 - \lg \gamma_{\pm}. \quad (2.8)$$

Так как $\lg \gamma_{\pm} \leq 0$, то $\text{pH}^* \geq 5,4$.

При $\text{pH} > 5,4$ в равновесии с осадком $\text{Cu}_2\text{O}_{(T)}$ в сульфатном растворе находится преимущественно ион Cu^+ (рис.1), правда равновесная концентрация его в растворе весьма мала. Например, при $\text{pH} = 5,4$ в соответствии с (2.4) $\text{CCu}^+ = 6 \cdot 10^{-7} \text{ M}$.

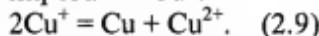
Рис.1. Зависимость от pH концентрации меди в растворе, равновесном с осадком Cu_2O и Cu .

Реакции:



При $\text{pH} < 5,4$ растворение $\text{Cu}_2\text{O}_{(T)}$ в сульфатной среде происходит с преимущественным образованием иона Cu^{2+} , хотя с уменьшением pH равновесная концентрация иона Cu^+ возрастает и достигает существенной величины. Зависимость CCu^+ и CCu^{2+} от pH согласуется с соотношением этих концен-

траций, обусловленных протеканием реакции диспропорционирования меди Cu^+ :



Равенство равновесных концентраций Cu^+ и Cu^{2+} достигается при $\text{CCu}^+ = \text{CCu}^{2+} = 6 \cdot 10^{-7}$ М (рис. 2). В контакте раствора, содержащего ионы Cu^+ и Cu^{2+} , с осадком $\text{Cu}_2\text{O}_{(T)}$ и металлической медью такая концентрация достигается при $\text{pH}^* = 5,4$. При этом же pH происходит гидролиз ионов Cu^{2+} и $\text{Cu}(\text{OH})^+$ с образованием $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Поэтому можно считать, что гидратообразование соединений меди (II) и меди (I) начинается практически одновременно при $\text{pH} \geq 5,4$.

Комплексообразование в сульфатном растворе меди (II)

Водный раствор сульфата меди содержит медь (II) в виде аквотированных ионов Cu^{2+} (точнее $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) и недиссоциированных молекул сульфата меди (II), представляющих комплексное соединение $[\text{CuSO}_4]$. При $\text{pH} > 4$ в растворе может присутствовать некоторое количество моногидроксида меди (II) $\text{Cu}(\text{OH})^+$, который при $\text{pH} > 5,5$ гидролизуется до малорастворимого $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

В растворе сульфата меди (II), содержащем свыше 0,1М CuSO_4 , концентрация $\text{Cu}(\text{OH})^+$ при $\text{pH} = 5 \div 7$ на 2-3 порядка ниже общей концентрации меди (II) в растворе. Поэтому при рассмотрении влияния pH раствора на форму нахождения меди (II) можно пренебречь концентрацией $\text{Cu}(\text{OH})^+$, как величиной второго порядка малости. Тогда общая концентрация меди в сульфатном растворе представляет сумму концентраций комплексного сульфата меди (II) и свободных ионов

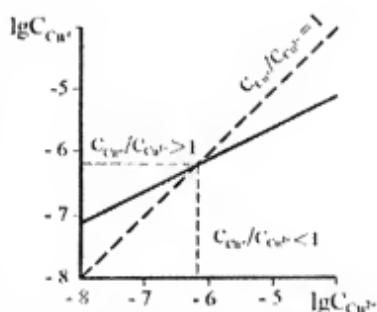
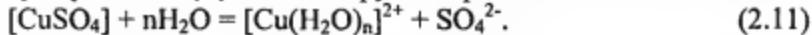


Рис. 2. Соотношение концентраций Cu^+ и Cu^{2+} в растворе, равновесном с осадком Cu_2O и Cu

Cu^{2+} (воду, гидратирующую ион, для простоты обозначения в данном случае можно опустить).



Под влиянием избытка молекул воды комплексный сульфат меди (II) диссоциирует по реакции



Наиболее вероятное значение $n = 6$ [8]; гидратация иона SO_4^{2-} обычно незначительна.

Уравнение константы равновесия реакции (2.11) позволяет установить соотношение концентраций закомплексованной формы меди (II) и свободного иона Cu^{2+} .

$$K_{d,11} = (\text{CCu}^{2+})(\text{CSO}_4^{2-}) / (C_o[\text{CuSO}_4]). \quad (2.12)$$

Концентрационная константа диссоциации комплексного сульфата меди (II) зависит от ионной силы раствора (табл. 6). С достаточной точностью эта зависимость может быть выражена уравнением

$$K_d = 4,5 \cdot 10^{-3} + 0,104J, \quad (2.13)$$

где K_d – концентрационная константа равновесия реакции (2.11), J – ионная сила раствора, моль/л.

Сопоставление K_d , вычисленных по уравнению (2.13) и определенных экспериментально, свидетельствует об их хорошем совпадении (см. табл. 6).

Таблица 6

Константа диссоциации и степень закомплексованности сульфата меди (II) в водном растворе различной концентрации

J, M	C _o , M	t, °C	K _d		α
			по [3]	расчет по (2.16)	
0	0	25	0,0045	0,0045	0
1	0,25	20	0,112	0,1085	0,518
4	1,0	25	0,42	0,4205	0,529
8	2,0			0,8365	0,53

Так как в нейтральном растворе сульфата меди согласно реакции (2.11) ионы Cu^{2+} и SO_4^{2-} образуются в эквивалентных количествах, то $\text{CCu}^{2+} = \text{CSO}_4^{2-}$. Если долю комплекс-

ного сульфата меди (II) в общей концентрации меди C_o обозначить

$$\alpha = C_{[CuSO_4]}/C_o, \quad (2.14)$$

то константа диссоциации комплекса может быть выражена через α и C_o :

$$K_d = K_{2.11} = (1/\alpha - 1)^2 \alpha C_o. \quad (2.15)$$

По известным K_d и C_o можно рассчитать степень закомплексованности сульфата меди (II) в водном растворе по уравнению

$$\alpha = (1 + K_d/2C_o) - [(1 + K_d/2C_o)^2 - 1]^{1/2}. \quad (2.16)$$

Результаты расчета α по уравнению (2.16), приведенные в табл. 6, показали, что при концентрации сульфата меди (II) в воде выше 0,25 M $\alpha \geq 0,518$. При $C_o = 1$ M $\alpha = 0,529$. Дальнейшее повышение концентрации $CuSO_4$, по-видимому, вряд ли существенно изменит закомплексованность сульфата меди (II), так как для $C_o \gg 1$ расчет по уравнению (2.16) дает $\alpha = 0,53$.

Для дальнейшего увеличения α необходимо вводить в раствор сульфата меди (II) нейтральный электролит, содержащий анион SO_4^{2-} . Если ионную силу раствора повышать добавкой сульфата щелочного металла, например Na_2SO_4 , то вместо (2.15) следует пользоваться зависимостью

$$K_d = K_{2.11} = (1/\alpha - 1)^2 \alpha C_{SO_4^{2-}}, \quad (2.17)$$

откуда следует

$$\alpha = (C_{SO_4^{2-}})/(K_d + C_{SO_4^{2-}}) = 1/(K_d/C_{SO_4^{2-}} + 1). \quad (2.18)$$

В уравнениях (2.17) и (2.18) $C_{SO_4^{2-}}$ – равновесная концентрация SO_4^{2-} в растворе после смешения растворов $CuSO_4$ и Na_2SO_4 , зависящая от α :

$$C_{SO_4^{2-}} = (C_o + C_x) - \alpha C_o = (1 - \alpha)C_o + C_x, \quad (2.19)$$

где C_x – концентрация в растворе Na_2SO_4 .

Если считать, что зависимость $K_d = f(J)$ и в этом случае выражает уравнение (2.13), то имея ввиду, что $J = 4C_o + 5C_x$, при $(C_o + C_x) > 1$ можно воспользоваться уравнением

$$K_d = 0,104(4C_o + 3C_x). \quad (2.20)$$

Решая совместно (2.18) – (2.20), получим расчетное уравнение для α :

$$\alpha = (1,208 + 0,656C_x/C_0) - [(1,208 + 0,656C_x/C_0)^2 - (1 + C_x/C_0)]^{1/2}. \quad (2.21)$$

Результаты расчета α по уравнению (2.21) свидетельствуют о существенной зависимости степени закомплексованности меди (II) в смешанных растворах сульфатов меди (II) и натрия от соотношения C_x/C_0 (рис.3).

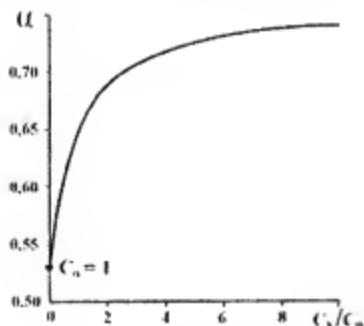


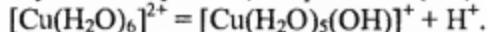
Рис.3. Зависимость степени закомплексованности меди (II) в смешанном растворе сульфата меди (II) и натрия от соотношения C_x/C_0

Таким образом, добавка индифферентного сульфата щелочного металла в раствор сульфата меди (II) может существенно увеличить закомплексованность меди.

Влияние pH на гидролиз ионов меди (II)

В зависимости от pH медь (II) может присутствовать в сульфатном растворе в виде катиона Cu^{2+} ($[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$), гидроксосоединений $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_m(\text{OH})_2]^{2+}$, комплексного сульфата меди (II) $[\text{CuSO}_4]$. В осадке при $\text{pH} = 5,5 \div 10$ медь (II) может быть в виде $\text{CuO}_{(T)}$ и $\text{Cu}(\text{OH})_{2(T)}$ [2].

В кислой среде ($\text{pH} = 0$) медь (II) присутствует в растворе практически только в виде иона Cu^{2+} . По мере повышения pH становится возможным гидролиз иона Cu^{2+} (первая ступень гидролиза) по реакции (1.1):



Так как в рассматриваемом случае нет необходимости акцентировать внимание на гидратации ионов меди (II), то

реакцию гидролиза (1.1) можно написать следующим образом:



С появлением в растворе растворимого иона $\text{Cu}(\text{OH})^+$ суммарную концентрацию в растворе меди (II) можно представить в виде суммы концентраций $[\text{CuSO}_4]$, Cu^{2+} и $\text{Cu}(\text{OH})^+$: $C_{\text{с}} = C_{[\text{CuSO}_4]} + CCu^{2+} + CCu(\text{OH})^+$. (2.23)

Соотношение концентраций $\text{Cu}(\text{OH})^+$ и Cu^{2+} в зависимости от pH среды выражает уравнение константы равновесия реакции (2.22).

$$K_{2.22} = K_{1r} = CCu(\text{OH})^*\text{CH}^+ / CCu^{2+}, \quad (2.24)$$

откуда

$$\lg(CCu(\text{OH})^*\text{CH}^+ / CCu^{2+}) = \text{pH} - \text{p}K_{1r} + \lg \gamma_{\pm}. \quad (2.25)$$

Как видно из уравнения (1.1) или (2.22), в ходе гидролиза происходит образование серной кислоты. Количество образовавшегося иона H^+ эквивалентно концентрации $\text{Cu}(\text{OH})^+$, то есть мало влияет на состав раствора. Поэтому можно считать, что коэффициент активности ионов H^+ в сульфатном растворе равен среднеионному коэффициенту активности H_2SO_4 , концентрация которой соответствует исходной концентрации сульфата меди (II) и H_2SO_4 .

Для 1 M раствора ($\gamma_{\pm} = 0,132$ [4])

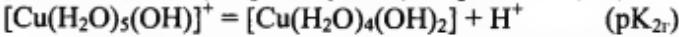
$$\lg(CCu(\text{OH})^*\text{CH}^+ / CCu^{2+}) = \text{pH} - 7,88. \quad (2.26)$$

В разбавленном растворе $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$, тогда

$$\lg(CCu(\text{OH})^*\text{CH}^+ / CCu^{2+}) = \text{pH} - 7,0. \quad (2.27)$$

Следовательно, при $\text{pH} < 5$ $CCu(\text{OH})^+ \ll CCu^{2+}$.

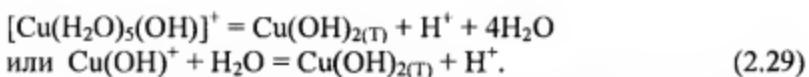
Повышение pH раствора обусловливает увеличение концентрации $\text{Cu}(\text{OH})^+$, однако при $\text{pH} > 5$ происходит гидролиз $\text{Cu}(\text{OH})^+$ (вторая ступень) по реакции (1.2)



с последующей дегидратацией аквогидроксокомплекса и кристаллизацией $\text{Cu}(\text{OH})_2$:



Суммарная реакция осаждения малорастворимого гидроксида меди (II) при гидролизе иона $\text{Cu}(\text{OH})^+$ имеет следующий вид:



Уравнение константы равновесия реакции (2.29) однозначно связывает равновесную концентрацию моногидроксида меди (II) с pH раствора, контактирующего с осадком $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{T})}$.

$$K_{2.29} = \text{C}_{\text{H}^+}/\text{CCu}(\text{OH})^+. \quad (2.30)$$

Следовательно,

$$\text{CCu}(\text{OH})^+ = \text{C}_{\text{H}^+} K_{2.29} = a_{\text{H}^+}/(\gamma_{\pm} K_{2.29}). \quad (2.31)$$

Таким образом, концентрация $\text{Cu}(\text{OH})^+$ в сульфатном растворе меди (II), равновесном с осадком гидроксида меди (II), однозначно связана с pH раствора следующим соотношением:

$$\lg \text{CCu}(\text{OH})^+ = 1,34 - \text{pH} - \lg \gamma_{\pm}. \quad (2.32)$$

Повышение pH сульфатного раствора меди (II), с одной стороны, способствует гидролизу иона Cu^{2+} по первой ступени, в результате чего концентрация $\text{Cu}(\text{OH})^+$ возрастает согласно (2.25), с другой стороны, при достижении определенной величины pH начинается вторая ступень гидролиза иона Cu^{2+} с образованием осадка $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{T})}$ и концентрация $\text{Cu}(\text{OH})^+$ снижается согласно (2.32). Решая совместно уравнения (2.25) и (2.32), получим величину pH гидратообразования, при которой начинается выпадение осадка $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{T})}$ по реакции (2.29):

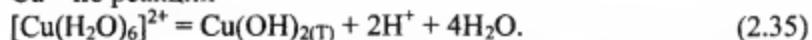
$$\text{pH}_r = 4,17 - \lg \gamma_{\pm} - 0,5 \lg \text{CCu}^{2+}. \quad (2.33)$$

Если учесть степень закомплексованности меди (II) в сульфатном растворе, то согласно (2.10) и (2.14) уравнение (2.33) преобразуется к следующему виду:

$$\text{pH}_r = 4,17 - \lg \gamma_{\pm} - 0,5 \lg C_o - 0,5 \lg (1 - \alpha). \quad (2.34)$$

При $C_o = 1 \text{ M}$ ($\alpha = 0,6$; $\gamma_{\pm} = 0,132$ [4]) расчет дает $\text{pH}_r = 5,25$. При $C_o = 0,1 \text{ M}$ ($\alpha = 0,57$ [9]; $\gamma_{\pm} = 0,265$ [4]) расчет дает $\text{pH}_r = 5,43$. Полученные результаты согласуются с данными практики: видимое осаждение $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{T})}$ начинается при $\text{pH} \geq 5,5$ [2]. В соответствии с (2.32) равновесная концентрация $\text{Cu}(\text{OH})^+$ при этих pH_r равна $6,17 \cdot 10^{-4}$ и $4,7 \cdot 10^{-4}$.

Осаждение гидроксида меди (II) из сульфатного раствора возможно и непосредственно путем гидролиза иона Cu^{2+} по реакции



Уравнение константы равновесия реакции (2.35) однозначно связывает равновесную концентрацию Cu^{2+} и pH раствора:

$$K_{2,35} = K_{1r} \cdot K_{2r} = (CH^+)^2 / CCu^{2+} = (aH^+)^2 / (\gamma_{\pm}^2 CCu^{2+}). \quad (2.36)$$

Следовательно,

$$\lg CCu^{2+} = -\lg K_{2,35} - 2pH - 2\lg \gamma_{H^+} = 8,34 - 2pH - 2\lg \gamma_{\pm}. \quad (2.37)$$

Зависимость $CCu^{2+} = f_{pH}$, рассчитанная по уравнению (2.37), приведена на рис.4.

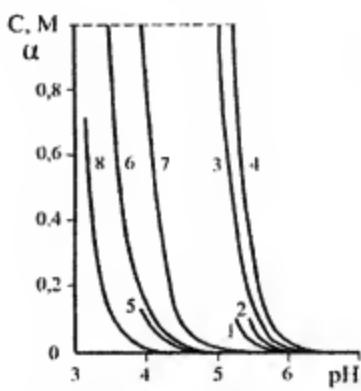


Рис.4. Зависимость от pH концентрации Cu^{2+} в растворе, равновесном с осадком гидроксида (1, 3) и сульфогидроксида меди (II) (5, 6), концентрации $Cu_2(OH)_2^{2+}$ в растворе, равновесном с осадком $Cu(OH)_{2II}$ (7, 8), а также степени комплексованности меди (II) (2, 4). Условия: $C_o = 0,01 M$ (1, 2, 5); $C_o = 1 M$ (3, 4, 6); $\gamma_{\pm} = 0,1$ (7); $\gamma_{\pm} = 1,0$ (8).

Уравнение (2.37), связывающее концентрации веществ, участвующих в реакции (2.35), справедливо только в области умеренных концентраций. Поэтому при $\text{pH} \ll 5$ оно выражает только лишь тенденцию исследуемой зависимости, но для количественных расчетов его применять не следует.

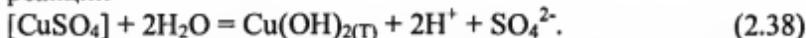
Как видно по рис. 4, начало резкого снижения равновесной концентрации Cu^{2+} в растворе приходится на $\text{pH} = 5,2 \div 5,3$. В реальных условиях потребуется некоторое превышение pH , чтобы процесс шел с достаточной скоростью. Поэтому наблюдаемое осаждение $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{T})}$ происходит при $\text{pH} \geq 5,5$.

Решение уравнения (2.37) относительно pH приведет к

уравнению (2.34) (с учетом того, что $CCu^{2+} = (1 - \alpha)C_0$).

Следовательно, термодинамическая возможность осаждения $Cu(OH)_{2(T)}$ по реакциям (2.29) и (2.35) одинакова, но скорость обоих процессов может отличаться, что отразится на механизме процесса, но не на pH_r и составе осадка.

Осаждение $Cu(OH)_{2(T)}$ путем гидролиза недиссоциированного комплексного соединения $[CuSO_4]$ происходит по реакции



Уравнение константы равновесия реакции (2.38) связывает концентрацию $[CuSO_4]$ в растворе с концентрацией SO_4^{2-} и pH :

$$K_{2.38} = (CH^+)^2 CSO_4^{2-} / C[CuSO_4]. \quad (2.39)$$

Имея ввиду, что $CSO_4^{2-} = C_0$, $C[CuSO_4] = \alpha C_0$, $pK_{2.38} = 8,717$, уравнение (2.39) преобразуем к следующему виду:

$$lg\alpha = pK_{2.38} - 2pH - 2lg\gamma_{\pm}. \quad (2.40)$$

$$pH_r = 0,5(8,717 - 2lg\gamma_{\pm} - lg\alpha). \quad (2.41)$$

Расчеты по уравнениям (2.40) и (2.41) показывают, что резкое изменение α в сторону уменьшения происходит также в области $pH_r = 5,3 \div 5,5$ (см. рис. 4), как и для осаждения $Cu(OH)_{2(T)}$ путем гидролиза Cu^{2+} и $Cu(OH)^+$.

Таким образом, начало осаждения $Cu(OH)_{2(T)}$ происходит в сульфатном растворе меди (II) при $pH_r = 5,3 \div 5,5$ и мало зависит от химизма осаждения.

Кроме реакции гидролиза катиона Cu^{2+} до $Cu(OH)^+$ возможно образование многоядерных гидроксокомплексов меди (II), среди которых наиболее устойчив $[Cu_2(OH)_2]^{2+}$, образующийся по реакции



Из уравнения константы равновесия реакции (2.42) $K_{2.42} = (C[Cu_2(OH)_2]^{2+})(CH^+)^2 / CCu^{2+}$ ($pK_{2.42} = 10,6$ [10]) (2.43) следует

$$lg(C[Cu_2(OH)_2]^{2+} / CCu^{2+}) = 2pH - pK_{2.42} + 2lg\gamma_{\pm}. \quad (2.44)$$

Аналогичное уравнение для $Cu(OH)^+$ имеет вид:

$$\lg(C_{\text{Cu}(\text{OH})^+}/CCu^{2+}) = \text{pH} - \text{p}K_{\text{tr}} + \lg\gamma_{\pm}. \quad (2.45)$$

Результаты расчета зависимости соотношения равновесных концентраций $C_{\text{Cu}(\text{OH})^+}/CCu^{2+}$ от pH приведены на рис. 5.

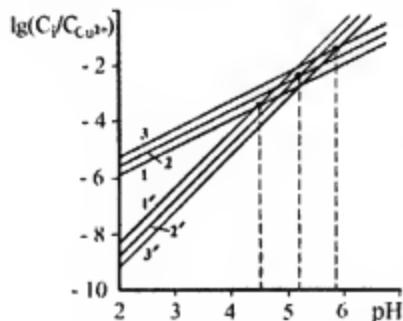


Рис.5. Влияние pH на отношение концентраций гидролизованных форм меди (II) и иона Cu^{2+} при различной концентрации Cu^{2+} :
 1, 1' - 1 M; 2, 2' - 0,1 M;
 3, 3' - 0,02 M;
 1, 2, 3 - $[Cu(OH)]^+$;
 1', 2', 3' - $[Cu_2(OH)_2]^{2+}$

Пересечение линий, соответствующих концентрациям $Cu(OH)^+$ и $[Cu_2(OH)_2]^{2+}$, происходит при равенстве их концентраций и при определенном pH. При более высоком pH (в более щелочной среде) превалирует ион $[Cu_2(OH)_2]^{2+}$, при более низком pH (в более кислой среде) превалирует ион $Cu(OH)^+$. Величина переходного pH зависит от равновесной концентрации иона Cu^{2+} : в 1 M растворе Cu^{2+} $pH_{\text{п}} = 4,5$; в 0,1 M растворе - 5,2; в 0,01 M растворе - 5,9 и т.д.

Однако, равновесная концентрация иона Cu^{2+} сама зависит от pH, так как $CCu^{2+} = (1 - \alpha)C_0$, где $\alpha = f_{\text{pH}}$. Поэтому целесообразно решить зависимость $C_{[Cu(OH)]^+}$ и $C_{[Cu_2(OH)_2]^{2+}}$ от pH относительно исходной концентрации сульфата меди (II) C_0 .

Соотношение концентраций гидроксокомплексов $[Cu_2(OH)_2]^{2+}$ и $[Cu(OH)]^+$ в зависимости от pH и концентрации иона Cu^{2+} можно получить из разности уравнений (2.44) и (2.45):

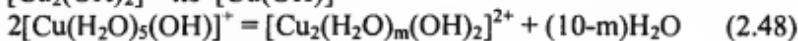
$$\begin{aligned} \lg(C_{[Cu_2(OH)_2]^{2+}}/C_{[Cu(OH)]^+}) = \\ = \text{pH} + \lg CCu^{2+} + (\text{p}K_{\text{tr}} - \text{p}K_{2.42}) + \lg\gamma_{\pm}. \end{aligned} \quad (2.46)$$

Заменяя CCu^{2+} на $(1 - \alpha)C_0$, преобразуем уравнение (2.46) к виду:

$$\lg(C_{[Cu_2(OH)_2]^{2+}}/C_{[Cu(OH)]^+}) = \text{pH} - 3,6 + \lg C_0 + \lg(1 - \alpha) + \lg\gamma_{\pm}. \quad (2.47)$$

Равенство концентраций $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$ достигается при определенном рН, зависящем от исходной концентрации сульфата меди C_0 : в 1 М растворе CuSO_4 $\text{pH} = 4,9$, а в 0,1 М растворе – $\text{pH} = 5,5$ и т.д. При меньших рН превалирует ион $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$, при больших – $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]^{2+}$. Рассчитанные по уравнению (2.47) рН несколько выше, чем полученные пересечением зависимостей (2.44) и (2.45).

Константа равновесия реакции образования $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ из $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$



или, опуская координационную воду,



может быть вычислена по величинам констант равновесия реакций (1.1) и (2.42).

$$K_{2.49} = K_{2.42}/K_{1r}^2 = 10^{-10,6+2-7,0} = 10^{3,4}. \quad (2.50)$$

Реакция (2.49) представляет собой реакцию димеризации моногидроксокомплекса меди (II).

Следовательно, полимеризация в стандартных условиях должна протекать самопроизвольно. Соотношение концентраций димерных и мономерных гидроксокомплексов меди (II) при различных рН рассмотрено выше.

Осаждение гидроксида меди (II) непосредственно из гидроксокомплекса $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_m(\text{OH})_2]^{2+}$ описывает реакция $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_m(\text{OH})_2]^{2+} + (2-m)\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu}(\text{OH})_{2(T)} - 2\text{H}^+$. (2.51)

Уравнение (2.51) может рассматриваться как результат алгебраического суммирования уравнений реакций (2.35) и (2.42). Поэтому константу равновесия реакции (2.51) можно рассчитать по уравнению

$$K_{2.51} = (K_{2.35})^2/K_{2.42} = (\text{CH}^+)^2/C[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]^{2+} \quad (2.52)$$

$$\text{или } \text{p}K_{2.51} = 2\text{p}K_{2.35} - \text{p}K_{2.42} = 2 \cdot 8,34 - 10,6 = 6,08.$$

Зависимость равновесной концентрации $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_m(\text{OH})_2]^{2+}$ в присутствии осадка $\text{Cu}(\text{OH})_{2(T)}$ от рН рассчитываем по уравнению

$$C[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]^{2+} \equiv (\text{CH}^+)^2/K_{2.51} = (\text{aH}^+)^2/[K_{2.51}(\gamma\text{H}^+)^2] \quad (2.53)$$

$$\lg C_{\text{Cu}} = \text{p}K_{2.51} - 2\text{pH} - 2\lg\gamma_{\pm}.$$

В разбавленном растворе ($\gamma H^+ \approx 1$) $\lg C_{Cu} \leq 0$ ($C_{Cu} \leq 1M$) может быть при $pH \geq pK_{2.51}/2 = 3.04$. Но так как в разбавленном растворе $C_{Cu} < 10^{-3} M$, то pH , при котором возможно осаждение $[Cu_2(H_2O)_m(OH)_2]^{2+}$, больше 4,5. В реальном растворе с ионной силой выше 1 M ($\gamma_{\pm} \approx 0,1$), концентрация $[Cu_2(H_2O)_m(OH)_2]^{2+}$ не выше 0,1 M и осаждение $Cu(OH)_2$ может происходить при $pH > 4,0$, а равновесная концентрация $[Cu_2(H_2O)_m(OH)_2]^{2+}$ будет достигнута при $pH = 5,5$, что соответствует наблюдаемому осаждению $Cu(OH)_2$.

По-видимому, гидроксокомплексы $[Cu_2(OH)_2]^{2+}$ и $[Cu(OH)]^+$ гидролизуются до $Cu(OH)_2$ практически одновременно, хотя при $pH > 4,5 \div 5$ должно наблюдаться некоторое превалирование гидроксокомплекса $[Cu_2(OH)_2]^{2+}$ и, следовательно, его преимущественное осаждение. Реализовать термодинамическую возможность преимущественного гидролиза $[Cu_2(OH)_2]^{2+}$, по-видимому, кинетически трудно и быстрое осаждение должно идти совместно.

Повышение температуры способствует полимеризации моногидроксида $[Cu(OH)]^+$ по реакции (2.48). Можно ожидать, что при температуре, близкой к температуре кипения водного раствора сульфата меди, кристаллизация $Cu(OH)_{2(T)}$ должна идти преимущественно путем гидролиза $[Cu_2(OH)_2]^{2+}$ по реакции (2.51),

Сульфогидроксид меди (II), химическую формулу которого обычно пишут как $Cu(OH)_{1,5}(SO_4)_{0,25}$ также мало растворимое соединение, как и гидроксид меди (II) $Cu(OH)_2$ (см. табл. 2). Реакцию растворения сульфогидроксида меди (II) обычно пишут следующим образом:



Константу равновесия реакции (2.54) характеризует произведение растворимости сульфогидроксида меди (II):

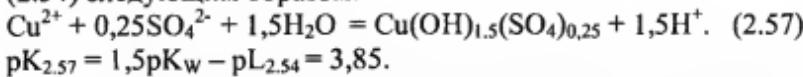
$$L_{2,54} = (CCu^{2+})(COH^-)^{1,5}(CSO_4^{2-})^{0,25}. \quad (2.55)$$

Равновесная концентрация меди (II) в растворе, находящемся в контакте с осадком сульфогидроксида меди (II), зависит от pH раствора.

$$\lg CCu^{2+} = pL_{2,54} - 1,5\lg COH^- - 0,25\lg CSO_4^{2-} =$$

$$= -1,5pH - 0,25\lg CuSO_4^{2-}. \quad (2.56)$$

Поскольку осаждение сульфогидроксида происходит в слабокислой среде, то уравнение (2.54) не отражает смысл происходящего. Для кислой среды преобразуем уравнение (2.54) следующим образом:



Уравнение константы равновесия реакции (2.57) связывает равновесную концентрацию меди в растворе с концентрацией SO_4^{2-} и pH раствора.

$$K_{2,57} = (CH^+)^{2,5} / [(CCu^{2+})(CSO_4^{2-})^{0,25}]. \quad (2.58)$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \lg CCu^{2+} &= -\lg K_{2,57} + 1,5\lg aH^+ - 1,5\lg \gamma_{\pm} - 0,25\lg CSO_4^{2-} = \\ &= 3,85 - 1,5pH - 1,5\lg \gamma_{\pm} - 0,25\lg CSO_4^{2-}. \end{aligned} \quad (2.59)$$

Решая уравнение (2.59) относительно pH, получим следующее:

$$pH = 2,567 - (2/3)\lg CCu^{2+} - \lg \gamma_{\pm} - (1/6)\lg C_0. \quad (2.60)$$

Расчетная зависимость равновесной концентрации меди (II) сульфатного раствора, контактирующего с осадком $Cu(OH)_{1,5}(SO_4)_{0,25}$, от pH, соответствующая уравнению (2.59), приведена на рис. 4.

Начало осаждения сульфогидроксида меди (II) из сульфатного раствора с различной исходной концентрацией $CuSO_4$ (от 0,1 до 1,0 M) должно быть в области $pH = 3,5 \div 4,0$.

Поскольку осаждение меди (II) из сернокислого сульфатного раствора при $pH < 5,5$ не зафиксировано, то можно предполагать, что образование соединения $Cu(OH)_{1,5}(SO_4)_{0,25}$ происходит при осаждении $Cu(OH)_2$. В пользу этого предположения говорит тот факт, что формула $Cu(OH)_{1,5}(SO_4)_{0,25}$ соответствует кристаллизации минерала, содержащего 3 молекулы $Cu(OH)_2$ на 1 молекулу $CuSO_4$.

В этом случае результаты расчета зависимости равновесной концентрации меди (II) от pH раствора по уравнениям (2.59) и (2.60) соответствуют растворению уже образовавшегося сульфогидроксида меди (II), а не его осаждения. По-видимому, условия осаждения сульфогидроксида меди (II) не

отличаются от условий осаждения гидроксида меди (II). То же самое следует сказать и об осаждении $\text{Cu}(\text{OH})_2$ непосредственно из $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_m(\text{OH})_2]^{2+}$ (см. рис. 4).

Влияние pH на комплексообразование в сульфатном растворе меди (II)

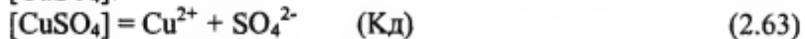
Введение серной кислоты в водный раствор сульфата меди обусловливает разрушение комплексного соединения $[\text{CuSO}_4]$ по реакции



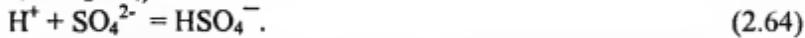
Связывание сульфат-иона в гидросульфат-ион обусловливает диссоциацию $[\text{CuSO}_4]$. В ионном виде реакция (2.61) имеет вид:



Реакцию (2.62) можно представить как результат сопряженного протекания реакции диссоциации комплекса $[\text{CuSO}_4]$:



и реакции образования гидросульфат-иона из сульфат-иона и иона водорода (обратной реакции второй ступени диссоциации H_2SO_4):



Поэтому величина константы равновесия реакции (2.62) может быть вычислена по уравнению

$$K_{2.62} = K_{2.63} \cdot K_{2.64} = K_{\text{д}} \cdot K_{\text{II}} \quad (K_{\text{II}} = 1/K_{2.64} = 10^{-1.9}) \quad (2.65)$$

Так как $K_{\text{д}} = f_{(\text{J})}$, то и $K_{2.62} = f_{(\text{J})}$.

В смеси растворов сульфата меди (II) и серной кислоты в соответствии с (2.61) - (2.65) содержатся ионы H^+ , Cu^{2+} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , а если в раствор добавлен индифферентный сульфат, например щелочного металла, то в растворе присутствует ион Me^+ . Ввиду малого развития процессов гидролиза соединений меди (II) при $\text{pH} < 5$ содержанием гидролизованных форм меди пренебрегаем.

Составим уравнение баланса массы сульфатной серы в растворе:



Если долю свободного иона SO_4^{2-} в общей концентрации сульфатной серы обозначить $\beta = \text{CsO}_4^{2-}/C_{\Sigma}$, то получим общее выражение связи β с концентрациями различных форм сульфатной серы.

$$\beta = \text{CsO}_4^{2-}/C_{\Sigma} = [1 + \text{ChSO}_4^-/\text{CsO}_4^{2-} + \text{C}[\text{CuSO}_4]/\text{CsO}_4^{2-}]^{-1}. \quad (2.67)$$

В случае водного раствора серной кислоты выражение (2.67) упрощается:

$$\beta_1 = [1 + \text{ChSO}_4^-/\text{CsO}_4^{2-}]^{-1}. \quad (2.68)$$

Уравнение (2.68) справедливо также и для смеси растворов серной кислоты с индифферентным сульфатом.

В соответствии с уравнением константы равновесия реакции (2.64) отношение $\text{ChSO}_4^-/\text{CsO}_4^{2-}$ – однозначная функция pH.

$$\text{ChSO}_4^-/\text{CsO}_4^{2-} = \alpha \text{H}^+ / [\text{K}_{\text{II}}(\gamma \text{H}^+)]. \quad (2.69)$$

Следовательно,

$$\beta_1 = [1 + 10^{1,9 - \text{pH} - \lg \gamma \pm}]^{-1}. \quad (2.70)$$

Отношение $(\text{C}[\text{CuSO}_4]/\text{CsO}_4^{2-})$ согласно уравнению константы равновесия реакции (2.63) связано со степенью за-комплексованности сульфата меди (II).

$$(\text{C}[\text{CuSO}_4]/\text{CsO}_4^{2-}) = (\text{CCu}^{2+})/\text{K}_{\text{d}} = (1 - \alpha)\text{C}_0/\text{K}_{\text{d}}. \quad (2.71)$$

С учетом (2.69) и (2.71) уравнение (2.67) преобразуется к виду:

$$\beta = [1 + (1 - \alpha)\text{C}_0/\text{K}_{\text{d}} + 10^{1,9 - \text{pH} - \lg \gamma \pm}]^{-1}. \quad (2.72)$$

Величина β определяется pH раствора и степенью за-комплексованности сульфата меди (II) (α). С другой стороны, образование комплекса $[\text{CuSO}_4]$ зависит от концентрации иона SO_4^{2-} :

$$\begin{aligned} \text{K}_{\text{d}} &= (\text{CCu}^{2+})(\text{CsO}_4^{2-})/\text{C}[\text{CuSO}_4] = (1 - \alpha)/(\alpha \text{CsO}_4^{2-}) = \\ &= [(1 - \alpha)/\alpha]\beta \text{C}_{\Sigma}. \end{aligned} \quad (2.73)$$

Решая совместно уравнения (2.73) и (2.72), получим зависимость степени за-комплексованности сульфата меди (II) от pH.

$$\alpha = A - [A^2 - \text{C}_{\Sigma}/\text{C}_0]^{1/2}, \quad (2.74)$$

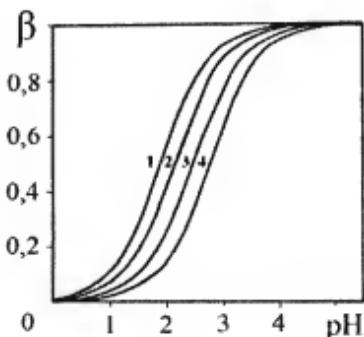
где $A = [\text{K}_{\text{d}}/(2\text{C}_0\beta_1) + 0,5(\text{C}_{\Sigma}/\text{C}_0) + 0,5]$.

Так как $\beta_1 = f_{\text{pH}}$, то и $\alpha = f_{\text{pH}}$.

Расчет β_1 по уравнению (2.70) показал, что диссоциация серной кислоты по второй ступени и относительное содержание SO_4^{2-} зависят от pH раствора (рис. 6).

При $\text{pH} < 1$ практически вся серная кислота диссоциирует по первой ступени и относительное содержание HSO_4^- в растворе превышает 90 %. При $\text{pH} > 4$ серная кислота практически диссоциирована по двум ступеням и относительное содержание SO_4^{2-} превышает 94 %. В области $\text{pH} = 1 \div 4$ концентрации HSO_4^- и SO_4^{2-} соизмеримы и относительное содержание их изменяется как от pH, так и от общей ионной силы раствора (см. рис. 6).

Рис.6. Зависимость доли свободного сульфат-иона в общей концентрации сульфатного раствора от pH:
 1 – бесконечно-разбавленный раствор и раствор с концентрацией $C_K + C_x \geq 10 \text{ M}$;
 2 – $C_K + C_x = 10^{-2} \text{ M}$ и 10 M ;
 3 – $C_K + C_x = 0,1$ и 6 M ;
 4 – $C_K + C_x = 1 \div 2 \text{ M}$



Степень закомплексованности меди (II) в сульфатном растворе зависит от концентрации в растворе иона SO_4^{2-} и почти повторяет ход зависимости $\beta_1 = f_{\text{pH}}$ (рис. 7).

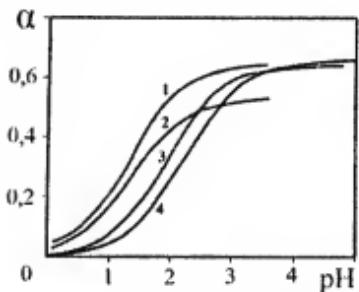


Рис.7. Зависимость степени закомплексованности меди (II) в сульфатном растворе от pH:
 1 – $C_o = C_x = 1 \text{ M}$;
 2 – $C_o = 1 \text{ M}$;
 3 – $C_o = C_K = 0,1 \text{ M}$;
 4 – $C_o = C_K = 1 \text{ M}$

В кислой среде ($\text{pH} < 1$) α мала и в растворе медь (II) присутствует в виде иона Cu^{2+} . В области $\text{pH} = (1 \div 3)$ концен-

трации Cu^{2+} и $[\text{CuSO}_4]$ соизмеримы. Увеличение pH обуславливает возрастание α . При $\text{pH} > 3$ α практически не зависит от pH, имея максимальное для раствора данного состава значение.

В области резкого изменения α зависимость может быть описана приближенно уравнением

$$\alpha = 0,3\text{pH} - b, \quad (2.75)$$

где $b = 0,06 \div 0,3$ и зависит от состава раствора, его кислотности.

Чем выше pH исходного раствора сульфата меди, тем в более кислой среде происходит диссоциация $[\text{CuSO}_4]$ (см. рис.7). Снижение общей концентрации C_{Σ} при том же отношении C_{Σ}/C_0 также сдвигает диссоциацию $[\text{CuSO}_4]$ в кислую область (см. рис. 7).

Расчет по уравнению (2.74) дает максимальное значение α в нейтральной среде, близкое к рассчитанным по уравнениям (2.16) и (2.21) (см. рис. 3).

Таким образом, при введении серной кислоты в нейтральный раствор сульфата меди (II), наряду со снижением pH, происходит уменьшение доли меди (II), связанной в недиссоциированный комплекс $[\text{CuSO}_4]$, и при $\text{pH} < 1$ в комплекс связано, как правило, не более 20 % меди (II). Подкисление раствора сульфата меди (II) серной кислотой почти в 2 раза увеличивает долю свободных ионов Cu^{2+} . При этом возрастает электропроводность раствора сульфата меди (II).

Глава 3

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ХРОМА (VI) В ВОДНОМ РАСТВОРЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ pH СРЕДЫ

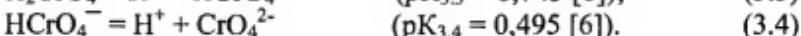
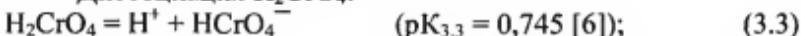
Формы нахождения хрома (VI) в растворе

Хром (VI) может присутствовать в водном растворе в виде оксида CrO_3 , ионов CrO_4^{2-} , HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCr_2O_7^- и кислоты H_2CrO_4 . Все эти формы существования хрома (VI) взаимосвязаны и зависят от pH. Среди протекающих в растворе процессов можно выделить следующие.

Диссоциация $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



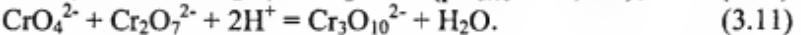
Диссоциация H_2CrO_4 :



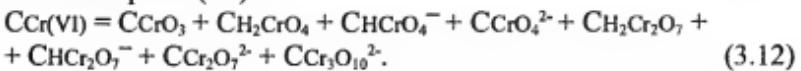
Гидратация CrO_3 :



Полимеризация:



Общая концентрация хрома (VI) в водном растворе представляет собой сумму концентраций всех форм существования хрома (VI).



Из приведенных реакций только для реакции первой ступени диссоциации дихромовой кислоты неизвестна величина константы диссоциации. Исходя из сходства величин констант диссоциации HCr_2O_7^- и HSO_4^- ($\text{pK} = 1,7$ и $1,9$, соот-

ветственно), можно ожидать, что и величины констант диссоциации этих кислот по первой ступени должны быть близки. Так как для H_2SO_4 $pK_1 = -3$, то можно предположить, что для $H_2Cr_2O_7$ как и для H_2SO_4 , существование недиссоциированной формы в существенных количествах возможно только в специальных условиях, а в обычных промышленных растворах концентраций $H_2Cr_2O_7$ можно пренебречь как величиной, значительно меньшей концентраций ее диссоциированных форм.

Уравнение константы равновесия реакции (3.2) позволяет установить зависимость соотношения концентраций $Cr_2O_7^{2-}$ и $HCr_2O_7^-$ от pH раствора:

$$K_{3,2} = (CCr_2O_7^{2-}CH^+ / CHCr_2O_7^-) = (CCr_2O_7^{2-} / CHCr_2O_7^-)(aH^+ / \gamma H^+). \quad (3.13)$$

где γH^+ - среднеионный коэффициент активности дихромовой кислоты.

Из уравнения (3.13) следует зависимость:

$$(CCr_2O_7^{2-} / CHCr_2O_7^-) = (\gamma \pm) 10^{pH - pK_{3,2}} = (\gamma \pm) 10^{pH - 1,7}. \quad (3.14)$$

Соотношение $(CCr_2O_7^{2-} / CHCr_2O_7^-)$, рассчитанное по уравнению (3.14), приведено на рис.8.

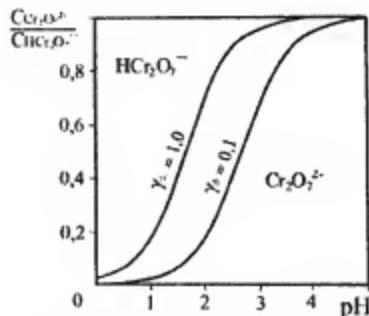


Рис. 8. Зависимость соотношения $Cr_2O_7^{2-}$ и $HCr_2O_7^-$ от pH дихроматного раствора

разбавленных растворах: в области $pH = 2-3,5$. В кислых средах ($pH < 1$) димер хрома (VI) представлен анионом $HCr_2O_7^-$.

Как видно из рисунка, в разбавленном растворе ($\gamma \pm \approx 1$) при $pH < 1$ хром (VI) присутствует практически в виде аниона $HCr_2O_7^-$, а при $pH > 2,5$ – практически в виде аниона $Cr_2O_7^{2-}$. В реальных растворах $(CCr(VI)) = 1-3 \text{ M}$, $\gamma \pm = 0,1$) этот переход наблюдается при величинах pH на единицу больших, чем в

При диссоциации хромовой кислоты в водном растворе возможно присутствие в растворе H_2CrO_4 , HCrO_4^- и CrO_4^{2-} .

Из уравнения константы равновесия реакции (3.3) получим соотношение концентраций HCrO_4^- и H_2CrO_4 в зависимости от pH:

$$K_{3,3} = (\text{CHCrO}_4^- \text{CH}^+ / \text{CH}_2\text{CrO}_4) = (\text{CHCrO}_4^- / \text{CH}_2\text{CrO}_4)(\alpha\text{H}^+ / \gamma\text{H}^+), \quad (3.15)$$

где $\gamma\text{H}^+ = \gamma_{\pm}$ хромовой кислоты.

Следовательно,

$$(\text{CHCrO}_4^- / \text{CH}_2\text{CrO}_4) = (\gamma_{\pm}) 10^{\text{pH} - \text{pK}_{3,3}} = (\gamma_{\pm}) 10^{\text{pH} - 0,745}. \quad (3.16)$$

Заметная концентрация H_2CrO_4 возможна при $\text{pH} < 0,745$.

Из уравнения константы равновесия реакции (3.4) получим зависимость отношения концентраций CrO_4^{2-} и HCrO_4^- от pH раствора.

$$K_{3,4} = (\text{CCrO}_4^{2-} \text{CH}^+ / \text{CHCrO}_4^-) = (\text{CCrO}_4^{2-} / \text{CHCrO}_4^-)(\alpha\text{H}^+ / \gamma\text{H}^+). \quad (3.17)$$

Следовательно,

$$(\text{CCrO}_4^{2-} / \text{CHCrO}_4^-) = (\gamma_{\pm}) 10^{\text{pH} - \text{pK}_{3,4}} = (\gamma_{\pm}) 10^{\text{pH} - 6,495}. \quad (3.18)$$

Концентрация иона CrO_4^{2-} превалирует при $\text{pH} > 6,5$.

Соотношение концентраций CrO_4^{2-} и H_2CrO_4 получим совместным решением уравнений (3.16) и (3.18):

$$(\text{CCrO}_4^{2-} / \text{CH}_2\text{CrO}_4) = (\gamma_{\pm})^2 10^{2\text{pH} - \text{pK}_{3,3} - \text{pK}_{3,4}} = (\gamma_{\pm})^2 10^{2\text{pH} - 7,24}. \quad (3.19)$$

Результаты расчета $(\text{CCrO}_4^{2-} / \text{CHCrO}_4^-)$ по уравнению (3.18) и $(\text{CCrO}_4^{2-} / \text{CH}_2\text{CrO}_4)$ по уравнению (3.19) представлены на рис.9.

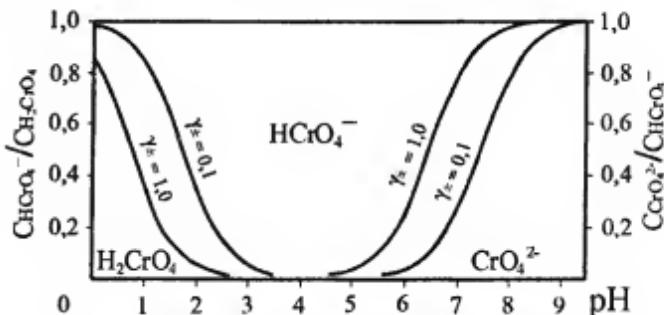


Рис. 9. Зависимость форм нахождения хрома (II) от pH и ионной силы хроматного раствора

Мономер хрома (VI) в кислых растворах ($\text{pH} < 1$) представлен практически полностью в виде недиссоциированной кислоты H_2CrO_4 .

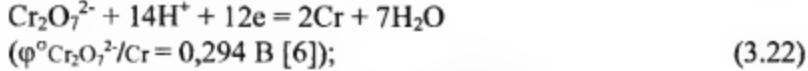
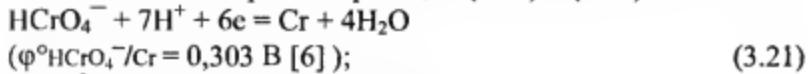
При $\text{pH} > 1,5$ в разбавленных растворах ($\gamma_{\pm} \approx 1$) происходит практически полная диссоциация H_2CrO_4 по первой ступени и в растворе мономер хрома (VI) представлен анионом HCrO_4^- . В растворах $1\div3 \text{ M}$ ($\gamma_{\pm} = 0,1$) переход H_2CrO_4 в HCrO_4^- происходит в основном при $\text{pH} = 1\div2,5$.

При $\text{pH} > 5,5$ в разбавленном растворе начинается заметная диссоциация H_2CrO_4 по второй ступени, приводящая к переходу HCrO_4^- в CrO_4^{2-} . Этот переход завершается в основном к $\text{pH} = 7,5\div8,0$. В $1\div3 \text{ M}$ растворе хрома (VI) этот переход происходит при $\text{pH} = 6,5\div8,5$. При $\text{pH} > 8\div9$ мономер хрома (VI) представлен анионом CrO_4^{2-} .

Таким образом, в области $\text{pH} = 3\div6$ совместно присутствуют в растворе практически мономер хрома (VI) HCrO_4^- и димер $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, которые связаны реакцией димеризации



ЭДС реакции (3.20) вычислим по разности стандартных потенциалов электродных реакций (3.21) и (3.22):



$$E^{\circ}_{3.20} = \varphi^0 \text{HCrO}_4^-/\text{Cr} - \varphi^0 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr} = 0,009 \text{ В.}$$

Так как ЭДС и константа равновесия реакции (3.20) связаны уравнением $E^{\circ}_{3.20} = (2,3RT/12F)\lg K_{3.20}$, находим величину $K_{3.20}$ ($K_{3.20} = 67,48$):

Если учесть, что в области $\text{pH} = 3\div6$ общая концентрация хрома (VI) в растворе складывается практически из мономерной формы HCrO_4^- и димера $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, то можно принять, что



Тогда, обозначив

$$\alpha = (\text{CHCrO}_4^-/C_{\Sigma}), \quad a (1 - \alpha) = (\text{CCr}_2\text{O}_7^{2-}/C_{\Sigma}),$$

уравнение константы равновесия реакции (3.20) выразим через α :

$$K_{3.20} = (1 - \alpha)/(\alpha^2 C_{\Sigma}) \quad (3.24)$$

$$\alpha = [(0,5/(K_{3.20} C_{\Sigma}) + 1)^2 - 1]^{0,5} - 0,5/(K_{3.20} C_{\Sigma}) \quad (3.25)$$

Следовательно, α - однозначная функция C_{Σ} и не зависит от pH раствора.

Расчет α по уравнению (2.25) для различных величин C_{Σ} представлен на рис. 10.

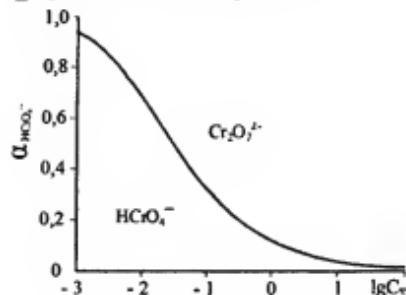


Рис. 10. Зависимость доли $HCrO_4^-$ от общей концентрации раствора, содержащего $HCrO_4^-$ и $Cr_2O_7^{2-}$

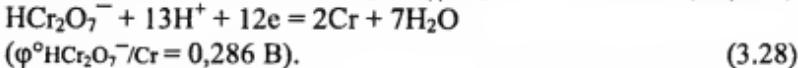
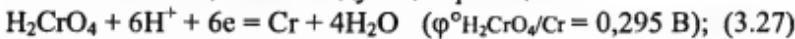
В концентрированных растворах ($C_{\Sigma} \geq 1$ М) хром (VI) в растворе в указанной области pH присутствует практически только в виде димера $Cr_2O_7^{2-}$. Напротив, в разбавленном растворе ($C_{\Sigma} < 10^{-2,5}$) хром (VI) представлен в основном мономером $HCrO_4^-$.

В области концентраций хрома (VI) $C_{\Sigma} = 3 \cdot 10^{-3} \div 1,0$ М концентрации $Cr_2O_7^{2-}$ и $HCrO_4^-$ соизмеримы.

При $pH < 1$ в растворе хрома (VI) присутствуют мономер H_2CrO_4 и димер $HCr_2O_7^-$. Их взаимный переход выражает уравнение



Величину константы равновесия этой реакции можно найти по потенциалам следующих реакций:



$$\lg K_{3.26} = 12(\varphi^0 H_2CrO_4/Cr - \varphi^0 HCr_2O_7^-/Cr)/(2,3RT/F) = 1,826,$$

$$K_{3.26} = 67,48.$$

Так как при $\text{pH} < 1$ можно считать, что хром (VI) в растворе представлен практически только H_2CrO_4 и HCr_2O_7^- , то можно считать справедливым равенство

$$C_{\Sigma} \approx \text{CH}_2\text{CrO}_4 + \text{CHCr}_2\text{O}_7^- \quad (3.29)$$

Если обозначить $\alpha = \text{CH}_2\text{CrO}_4/C_{\Sigma}$ и $(1 - \alpha) = \text{CHCr}_2\text{O}_7^-/C_{\Sigma}$, то

$$\alpha = [(0,5/A + 1)^2 - 1]^{0,5} - 0,5/A, \quad (3.30)$$

где $A = K_{3,26} C_{\Sigma} \gamma \cdot 10^{2\text{pH}}$.

Поскольку $K_{3,26} = K_{3,20}$, то кривая на рис.10, в принципе, верно отражает тенденцию изменения $\alpha\text{H}_2\text{CrO}_4$ при $\text{pH} < 1$.

Поправки на pH ($-1 < \text{pH} < 1$) и γ_{\pm} ($\gamma_{\pm} = 1 \div 0,1$) обусловляют в области сильнокислых сред ($\text{pH} \approx -1$) сдвиг кривой влево на 1 единицу $\lg C_{\Sigma}$. Это мало влияет на соотношение CH_2CrO_4 и $\text{CHCr}_2\text{O}_7^-$.

В сильнокислых растворах при $C_{\text{Cr(VI)}} \geq 1 \text{ M}$ хром (VI) представлен в основном HCr_2O_7^- , а при $C_{\text{Cr(VI)}} < 10^{-3} \text{ M}$ – в виде H_2CrO_4 .

При $\text{pH} > 8$ хром (VI) представлен в растворе только ионами CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:

$$C_{\Sigma} = \text{CCrO}_4^{2-} + \text{CCr}_2\text{O}_7^{2-}. \quad (3.31)$$

Полимеризация хромат-иона с образованием бихромат-иона происходит по реакции



Чтобы выяснить, каким соединения хрома (VI) превалируют в этой системе, выразим константу равновесия реакции (3.32) через доли различных ионов.

$$\begin{aligned} K_{3,32} &= \text{CCr}_2\text{O}_7^{2-} / [(\text{CCrO}_4^{2-})^2 (\text{CH}^+)^2] = \\ &= (1 - \alpha)(\gamma_{\pm})^2 / [\alpha^2 (C_{\Sigma}) (\alpha H^+)^2], \end{aligned} \quad (3.33)$$

где $\alpha = \text{CCrO}_4^{2-}/C_{\Sigma}$ и $(1 - \alpha) = \text{CCr}_2\text{O}_7^{2-}/C_{\Sigma}$.

Следовательно,

$$\alpha = [(0,5/A + 1)^2 - 1]^{0,5} - 0,5/A, \quad (3.30a)$$

$$\text{где } A = K_{2,36} C_{\Sigma} 10^{-2\text{pH}} / (\gamma_{\pm})^2 = C_{\Sigma} 10^{14,61 - 2\text{pH}} / (\gamma_{\pm})^2, \quad (3.34)$$

γ_{\pm} – среднеионный коэффициент активности NaOH или KOH .

Результаты расчета αCrO_4^{2-} по уравнению (3.30) для различных C_{Σ} и pH приведены на рис. 11.

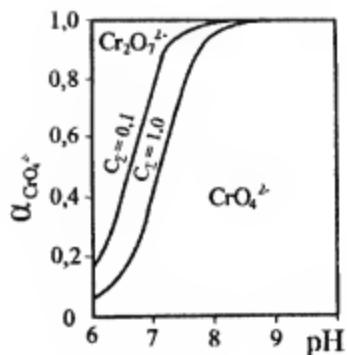


Рис. 11. Зависимость доли CrO_4^{2-} от pH и общей концентрации раствора, содержащего CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

На основании проведенных расчетов можно сделать вывод, что C_y сравнительно мало влияет на переход $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в CrO_4^{2-} , а также что при $\text{pH} > 8$ в растворе может присутствовать только мономер хрома (VI) CrO_4^{2-} .

Зависимость коэффициента активности иона водорода от концентрации хроматных растворов

Как показано выше, влияние pH на формы нахождения хрома (VI) в водном растворе велико и во многом определяется активностью ионов водорода в хроматных растворах. Поэтому оценка возможных значений γ_{H^+} в хроматных растворах различного состава и концентрации имеет существенное значение для анализа процессов, происходящих в водных растворах хрома (VI).

Большое сходство строения молекул хромовой и сирной, кислот, а также их солей позволяет предположить, что среднеионные коэффициенты активности обеих кислот близки. И, действительно, характер изменения функции $-\lg \gamma_{\pm} = f(m^{0.5})$ для Me_2CrO_4 и Me_2SO_4 одинаков (рис. 12) и в пределах $m = 0,1 \div 1 \text{ M}$ с удовлетворительной точностью описывается уравнением Дебая-Хюккеля

$$-\lg \gamma_{\pm} = A(m_i)^{1/2} / [1 + B_i(m_i)^{1/2}], \quad (3.35)$$

где m_i – молярная концентрация i -той соли в водном растворе;

A – константа, пропорциональная произведению зарядов катиона и аниона соли;

B_i – величина, зависящая от расстояния между центрами

катионов и анионов:

$$B_i \approx (r_k + r_a)N; \quad (3.36)$$

r_k и r_a – радиусы катиона и аниона, соответственно, Å; N – константа.

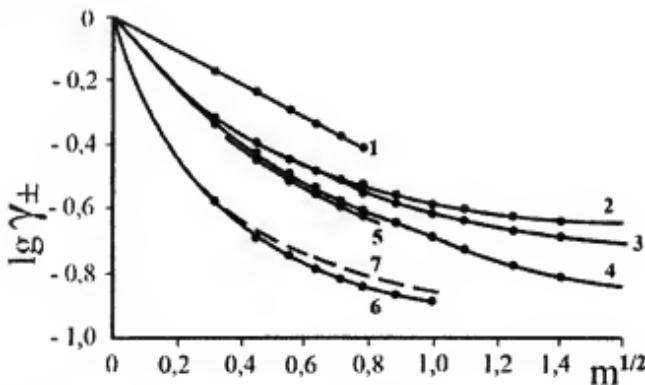


Рис.12. Изменение среднеионного коэффициента активности различных электролитов от концентрации их в водном растворе (по [6]): 1 – $K_2Cr_2O_7$; 2 – Na_2CrO_4 ; 3 – K_2CrO_4 ; 4 – Na_2SO_4 ; 5 – K_2SO_4 ; 6 – H_2SO_4 ; 7 – H_2CrO_4 (расчет)

По двум известным величинам γ_{\pm} для различных концентраций данного электролита (i) можно рассчитать константы A и B_i . Если для удобства расчета ввести обозначения $x_i = (m_i)^{1/2}$ и $y_i = -\lg(\gamma_{\pm})_i$ то расчетные уравнения примут следующий вид:

$$B_i = (y_2/x_2 - y_1/x_1)/(y_1 - y_2); \quad (3.37)$$

$$A = (y_i/x_i)(1 + B_i x_i). \quad (3.38)$$

Результаты расчета A и B_i для растворов солей Me_2CrO_4 и Me_2SO_4 , где $Me^+ – Na^+, K^+$, приведены в табл.7.

Расчет A для 4-х электролитов дал очень близкую величину с небольшим разбросом: $A = 1,428 \pm 0,04$. Принимая $A = 1,428$, рассчитываем величины B_i для этих электролитов по уравнению

$$B_i = A/y - 1/x. \quad (3.39)$$

Уточненные величины B_i приведены в табл.7.

Таблица 7

Параметры уравнения для расчета среднеионного коэффициента активности различных сульфатных и хроматных электролитов

Электролит	A	B _i	r _k , Å	r _a , Å	B
Na ₂ SO ₄	1,428	1,0731	1,83 [11]	2,30 [11]	0,260
K ₂ SO ₄	1,428	0,9998	1,55	2,30 [11]	0,260
Na ₂ CrO ₄	1,428	1,4410	1,83 [11]	2,85	0,260
K ₂ CrO ₄	1,428	1,3209	1,55	2,85	0,260
H ₂ SO ₄	3,545	3,0286	9,35	2,30 [11]	0,260
H ₂ CrO ₄	3,545	3,1720	9,35	2,85	0,260

Контрольный расчет зависимости $y = f(x)$ по уравнению (3.35) приводит к хорошему соответствуию расчетных кривых и справочных величин (точки), приведенных на рис. 12.

Если считать, что различные значения величин B_i определяются разницей радиусов ионов Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} и CrO_4^{2-} , то в соответствии с (3.36) напишем следующую систему уравнений:

$$B_{Na_2SO_4} = (r_{Na^+} + r_{SO_4^{2-}})N; \quad (3.40)$$

$$B_{K_2SO_4} = (r_{K^+} + r_{SO_4^{2-}})N; \quad (3.41)$$

$$B_{Na_2CrO_4} = (r_{Na^+} + r_{CrO_4^{2-}})N; \quad (3.42)$$

$$B_{K_2CrO_4} = (r_{K^+} + r_{CrO_4^{2-}})N. \quad (3.43)$$

Следует отметить, что величины радиусов ионов в уравнениях (3.40) - (3.45) должны быть не кристаллохимические, а радиусы гидратированных ионов. Систему радиусов некоторых гидратированных ионов дали Робинсон и Стокс [9, 11].

Из уравнений (3.40) и (3.41) следует соотношение радиусов ионов Na^+ , K^+ и SO_4^{2-} :

$$r_{K^+} = (B_{K_2SO_4}/B_{Na_2SO_4})r_{Na^+} - (1 - B_{K_2SO_4}/B_{Na_2SO_4})r_{SO_4^{2-}}. \quad (3.44)$$

Так как $(B_{K_2SO_4}/B_{Na_2SO_4}) = 0,9998/1,0731 = 0,9317$, то $r_{K^+} < r_{Na^+}$.

$$r_{K^+} = 0,9317r_{Na^+} - 6,83 \cdot 10^{-2}r_{SO_4^{2-}} = 0,9317 \cdot 1,83 - 6,83 \cdot 10^{-2} \cdot 2,30 = = 1,548. \text{ Отношение } r_{Na^+}/r_{K^+} = 1,83/1,55 = 1,18.$$

По уравнению (3.40) рассчитываем величину N:

$$N = B_{Na_2SO_4} / (r_{Na^+} + r_{SO_4^{2-}}) = 1,0731 / (1,83 + 2,30) = 0,260;$$

$$N = B_{K_2SO_4} / (r_{K^+} + r_{SO_4^{2-}}) = 0,9998 / (1,55 + 2,30) = 0,260.$$

Решая совместно уравнения (3.4) - (3.43), получим расчетное уравнение для соотношения радиусов анионов CrO_4^{2-} и SO_4^{2-}

$$r_{CrO_4^{2-}} / r_{SO_4^{2-}} = (B_{K_2CrO_4} \cdot z - B_{Na_2CrO_4}) / (B_{K_2CrO_4} \cdot z - B_{Na_2SO_4}), \quad (3.45)$$

$$\text{где } z = (r_{Na^+} / r_{K^+}) (B_{Na_2CrO_4} - B_{Na_2SO_4}) / (B_{K_2CrO_4} - B_{K_2SO_4}) =$$

$$= 1,144 (r_{Na^+} / r_{K^+}) = 1,351. \quad (3.46)$$

Следовательно,

$$(r_{CrO_4^{2-}} / r_{SO_4^{2-}}) = 1,2374 \text{ и } r_{CrO_4^{2-}} = 1,2374 r_{SO_4^{2-}} = 2,85.$$

Характер зависимости $- \lg \gamma_{\pm} = f(m^{0.5})$ для серной кислоты (см. рис. 12) также соответствует уравнению (3.35), в котором $A = 3,545$ и $B_{H_2SO_4} = 3,0286$.

Считая, что замена катионов Na^+ и K^+ катионом H_3O^+ не должно в принципе изменить характер зависимости $B_i = f(r_i)$, и полагая, что величина $N = 0,260$ справедлива и для серной кислоты (как и для ее солей, а также солей хромовой кислоты), рассчитаем по величине $B_{H_2SO_4}$ расстояние между центрами катионов и анионов в растворе серной кислоты по уравнению (3.36).

$$(r_{H_3O^+} + r_{SO_4^{2-}}) = B_{H_2SO_4} / N = 3,0286 / 0,260 = 11,65.$$

Если $r_{SO_4^{2-}} = 2,30 \text{ \AA}$, как и в солях Na_2SO_4 и K_2SO_4 , то эффективный радиус иона гидроксония $r_{H_3O^+} = 11,65 - 2,30 = 9,35 \text{ \AA}$. Такая большая величина $r_{H_3O^+}$ свидетельствует о сильной гидратации иона гидроксония в водных растворах (по-видимому, координационная сфера H_3O^+ содержит два гидратных слоя, что в принципе возможно). Тогда, рассчитаем $B_{H_2CrO_4}$, используя уравнение (3.36).

$$B_{H_2CrO_4} = (r_{H_3O^+} + r_{CrO_4^{2-}})N = (9,35 + 2,85)0,260 = 3,1720.$$

Считая, что константа A , полученная для H_2SO_4 , справедлива и для H_2CrO_4 (ввиду одинакового строения их молекул), получим расчетное уравнение для γ_{\pm} хромовой кислоты:

$$- (\lg \gamma_{\pm})_{H_2CrO_4} = 3,545(m)^{1/2} / (1 + 3,172(m)^{1/2}). \quad (3.47)$$

Результаты расчета приведены на рис. 12 и свидетельствуют о почти одинаковых величинах γ_{\pm} для серной и хромовой кислот. Поэтому для оценки γ_{H^+} в растворах хромовой кислоты можно пользоваться справочными величинами γ_{\pm} для серной кислоты. Сравнение γ_{\pm} для серной и хромовой кислот приведены в табл. 8.

Таблица 8

Зависимость средненеионных коэффициентов активности некоторых сульфатных и хроматных электролитов от их концентрации

m, моль кг H_2O	Электролиты						
	Na_2SO_4	Na_2CrO_4	K_2SO_4	K_2CrO_4	H_2SO_4	H_2CrO_4	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
0,1	0,452	0,479	0,436	0,466	0,266	0,276	0,679
0,2	0,371	0,407	0,356	0,390	0,209	0,221	0,576
0,3	0,325	0,364	0,313	0,347	0,183	0,195	0,512
0,4	0,294	0,337	0,283	0,320	0,167	0,180	0,466
0,5	0,270	0,317	0,261	0,298	0,156	0,169	0,438
0,6	0,252	0,301	0,243	0,282	0,148	0,160	
0,8	0,225	0,278		0,259	0,137	0,149	
1,0	0,204	0,261		0,240	0,132	0,141	
1,2	0,189	0,249		0,228			
1,6	0,168	0,234		0,212			
2,0	0,154	0,229		0,200			

Полимеризация хромовой кислоты приводит к резкому изменению строения молекулы кислоты (ее аниона), в результате чего зависимость $-\lg \gamma_{\pm} = f(m^{0.5})$ для дихромовой кислоты сильно отличается от таковой для хромовой кислоты.

В справочнике [6] приведены данные для γ_{\pm} бихромата калия при различной концентрации раствора (см. табл. 8). В пределах концентраций $m = 0,1 \div 0,5$ моль/(кг H_2O) зависимость γ_{\pm} от m соответствует уравнению

$$-(\lg \gamma_{\pm}) = 0,530(m)^{1/2} : \quad (3.48)$$

Трудно объяснить столь высокие значения γ_{\pm} для 1-2 зарядного электролита. Однако, это дает основание ожидать высокой активности в растворах дихромовой кислоты иона $\text{H}^+ [(\gamma_{\pm})\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$, более высокой, чем в растворах хромовой кислоты.

Для такого типа зависимости, как (3.48), природа катиона не должна влиять на величину коэффициента активности соли, а, следовательно, и кислоты. Поэтому, по-видимому, уравнение (3.48) справедливо не только для $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, но и для $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и т.д. Однако, распространять зависимость (3.48) на более высокие концентрации, чем $m = 0,5 \text{ M}$, не следует без экспериментальной проверки.

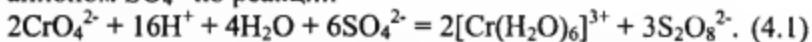
Глава 4

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХРОМАТИЧНЫХ РАСТВОРОВ С РАСТВОРОМ СУЛЬФАТА МЕДИ, С ХРОМОМ И МЕДЬЮ

Взаимодействие растворов соединений хрома (VI) с раствором сульфата меди

Возможность взаимодействия соединений хрома (VI) с компонентами раствора сульфата меди (II) весьма ограничена.

Хром (VI) в химических соединениях окислен максимально и может быть только окислителем. То же самое можно сказать и о сере (VI) в сульфатных соединениях. В отличие от растворов хроматов сульфаты серы могут быть окислены до персульфата, но это потребует очень сильного окислителя, какового в хроматных растворах может не оказаться. Рассмотрим, например, возможность взаимодействия CrO_4^{2-} с анионом SO_4^{2-} по реакции



ЭДС этой реакции зависит от концентраций Cr (VI), Cr (III), SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и pH:

$$E_{4.1} = E^\circ_{4.1} + (2 \cdot 0,059/6) \lg C_{\text{CrO}_4^{2-}} + (6 \cdot 0,059/6) \lg C_{\text{SO}_4^{2-}} -$$

$$- (16 - 0,059/6) \lg C_{\text{Cr}^{3+}} - (3 \cdot 0,059/6) \lg C_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}, \quad (4.2)$$

где $E^\circ_{4.1} = \varphi^\circ_{\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}} - \varphi^\circ_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}} = 1,477 - 2,01 = -0,533 \text{ В.}$

В стандартных условиях ($C_{\text{CrO}_4^{2-}} = C_{\text{Cr}^{3+}} = C_{\text{SO}_4^{2-}} = C_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} = 1 \text{ M}$, $\text{pH} = 0$, $t = 25^\circ\text{C}$) реакция (4.1) протекать не может ($\text{p}K_{4.1} = 54,075$).

Повышение pH уменьшает термодинамическую возможность реакции (4.1), так как согласно (4.2) при всех прочих равных условиях

$$E_{4.1} = E^\circ_{4.1} - 0,16 \text{pH} + \text{const.} \quad (4.3)$$

Уменьшение $C_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}$ и $C_{\text{Cr}^{3+}}$ до любых реально возможных концентраций согласно (4.2) не обеспечит возможность протекания реакции (4.1).

Таким образом, можно считать, что анион SO_4^{2-} (также как и HSO_4^-) в присутствии растворимых соединений хро-

ма (VI) в хроматно-сульфатном растворе устойчив и не вступает во взаимодействие с хромат-ионом (с бихромат-ионом – то же).

Рассмотрим возможность окислительно-восстановительного взаимодействия ионов CrO_4^{2-} и Cu^{2+} по реакции

$$\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{Cu}^{2+} + 8\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{Cu}^{3+}. \quad (4.4)$$

ЭДС этой реакции

$$\begin{aligned} E_{4.4} = E^{\circ}_{4.4} - (8 \cdot 0,059/3)pH + (0,059/3)\lg C\text{CrO}_4^{2-} + \\ + (3 \cdot 0,059/3)\lg C\text{Cu}^{2+} + (0,059/3)\lg C\text{Cr}^{3+} - (3 \cdot 0,059/3)\lg C\text{Cu}^{3+}, \quad (4.5) \end{aligned}$$

где $E^{\circ}_{4.4} = \varphi^{\circ}\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+} - \varphi^{\circ}\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+} = 1,447 - (< 1,8) = - (< 0,323 \text{ В}).$

В стандартных условиях реакция (4.4), по-видимому, не может протекать ($E^{\circ}_{4.4} < 0$). При низких начальных концентрациях Cr^{3+} и Cu^{3+} в сильнокислой среде ($pH \leq 0$) реакция (4.4) какое-то время может протекать, но при достижении равновесных и весьма невысоких концентраций Cr^{3+} и Cu^{3+} прекращается. При этом, как следует из (4.5), повышение pH снижает термодинамическую возможность реакции (4.4), так как при всех прочих равных условиях

$$E_{4.4} = E^{\circ}_{4.4} - 0,16pH + \text{const}. \quad (4.6)$$

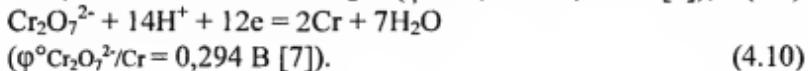
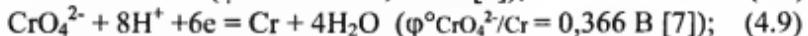
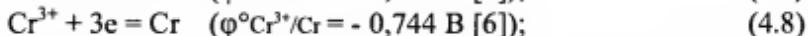
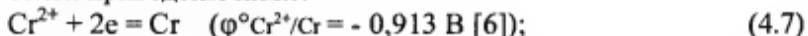
Следовательно, компоненты смеси сульфатного и хроматного (дихроматного) растворов устойчивы и практически не вступают в реальных условиях в окислительно-восстановительные реакции между собой. Однако, при определенном pH смеси становится возможным образование трудно растворимого хромата меди (II) $\text{CuCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а также гидролиз катионов меди (II).

Введение в раствор металлических хрома или меди обусловлит протекание окислительно-восстановительных реакций, составляющих суть процесса хроматирования меди.

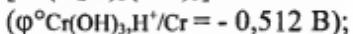
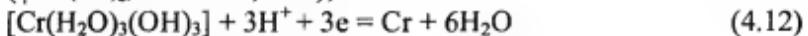
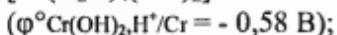
Взаимодействие хроматных растворов меди с металлическим хромом

Металлический хром – электроотрицательный металл, легко окисляющийся присутствующими в растворе веществами. В сульфатно-хроматном растворе меди окислителями

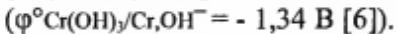
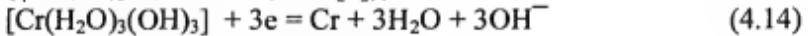
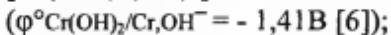
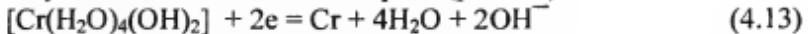
хрома могут быть ионы CrO_4^{2-} (HCrO_4^-), $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (HC_2O_7^-), Cu^{2+} и SO_4^{2-} . Электродные реакции с известными стандартными потенциалами металлического хрома в растворах его солей приведены ниже.



Гидролиз ионов $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ снижает восстановительную способность металлического хрома в кислой среде ($\text{pH} = 0$):



но увеличивает в щелочной среде ($\text{pH} = 14$):



Возможные реакции взаимодействия хрома с соединениями хрома (VI) в хроматных растворах и их стандартные ЭДС приведены в табл. 5-11.

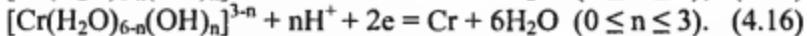
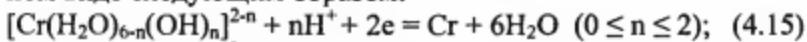
Сравнение стандартных потенциалов электродных реакций (4.7) - (4.12) позволяет сделать вывод о том, что металлический хром является восстановителем для соединений хрома (VI), а хроматные растворы способны окислять хром.

Поскольку взаимодействие металлического хрома с хроматными растворами – процесс окислительно-восстановительный, то его можно представить как результат совместного протекания двух электродных реакций: катодной и анодной.

Уравнение реакции взаимодействия соединений хрома (VI) с хромом (0) может быть получено путем алгебраиче-

ского суммирования двух или нескольких электродных реакций с известными величинами стандартных потенциалов. Тогда стандартную ЭДС исследуемой реакции можно вычислить, суммируя стандартные потенциалы электродных реакций.

Так как окисление металлического хрома в хроматном растворе возможно до соединений хрома (II) и хрома (III), то исходные катодные реакции можно представить в обобщенном виде следующим образом:

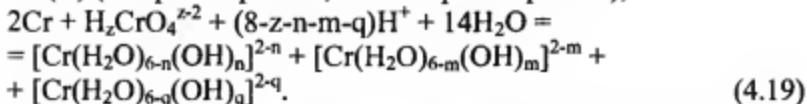


Окислителями металлического хрома в хроматных растворах служат различные соединения хрома (VI), которые в обобщенном виде можно представить как $\text{H}_2\text{CrO}_4^{z-2}$ и $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^{z-2}$, где $0 \leq z \leq 2$. Тогда электродные реакции восстановления этих соединений до хрома (0) можно представить в следующем виде:



Комбинируя и алгебраически суммируя уравнения реакций (4.15) - (4.18), можно получить все уравнения взаимодействия соединений хрома (VI) с металлическим хромом и вычислить их ЭДС (E), а следовательно и ΔG ($\Delta G = -nFE$, где n – число передаваемых электронов).

Обобщенное уравнение реакций взаимодействия хромовой кислоты и ее солей с металлическим хромом, в результате которого образуются соли и гидроксосоединения хрома (II) (как растворимые, так и нерастворимые),



можно получить суммированием реакций (4.15) и (4.17).

Стандартные ЭДС реакции (4.19) можно рассчитать, алгебраически суммируя стандартные потенциалы составляющих электродных реакций.

$$E^{\circ}_{4.19} = E^{\circ}\text{Cr, H}_2\text{CrO}_4^{z-2}/[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{OH})_n]^{2-n} =$$

$$= \varphi^0 H_2CrO_4^{z-2}/Cr - (1/3)\varphi^0 [Cr(OH)_n]^{2-n}/Cr - (1/3)\varphi^0 [Cr(OH)_m]^{2-m}/Cr - (1/3)\varphi^0 [Cr(OH)_q]^{2-q}/Cr. \quad (4.20)$$

В уравнении (4.19) n , m и q – целые числа от 0 до 6, соответствующие числу лигандов OH^- в молекуле гидроксо соединений хрома (VI). В кислой среде n , m и q имеют значения от 1 до 3, в щелочной среде – от 4 до 6. Например, если $n = 0$, $m = 1$, $q = 2$, то уравнение (4.19) примет вид

$$2Cr + H_2CrO_4^{z-2} + (5-z)H^+ + 14H_2O = [Cr(H_2O)_6]^{2+} + [Cr(H_2O)_5(OH)]^+ + [Cr(H_2O)_4(OH)_2]. \quad (4.21)$$

Напротив, если $n = m = q$, то уравнение (4.19) будет иметь вид

$$2Cr + H_2CrO_4^{z-2} + (8-z-n)H^+ + 14H_2O = 3[Cr(H_2O)_{6-n}(OH)_n]^{2-n}, \quad (4.22)$$

где n может принимать значения 0, 1, 2.

Возможны и другие варианты.

Обобщенное уравнение реакций взаимодействия хромовой кислоты и ее солей с металлическим хромом, в результате которого образуются соли и гидроксосоединения хрома (III),

$$Cr + H_2CrO_4^{z-2} + (8-z-n-m)H^+ + 8H_2O = [Cr(H_2O)_{6-n}(OH)_n]^{3-n} + [Cr(H_2O)_{6-m}(OH)_m]^{3-m} \quad (4.23)$$

получим, суммируя уравнения (4.16) и (4.17).

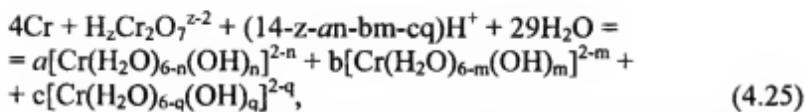
Стандартную ЭДС реакции (4.23) рассчитываем, суммируя стандартные потенциалы электродных реакций:

$$E^0_{4.19} = E^0 Cr, H_2CrO_4^{z-2}/[Cr(H_2O)_{6-n}(OH)_n]^{3-n} = \varphi^0 H_2CrO_4^{z-2}/Cr - (1/2)\varphi^0 [Cr(OH)_n]^{3-n}/Cr - (1/2)\varphi^0 [Cr(OH)_m]^{3-m}/Cr. \quad (4.24)$$

В уравнении (4.24) n и m могут принимать и разные значения, и одинаковые. Всего обобщенное уравнение (4.23) отражает 30 различных реакций, а уравнение (4.19) – 18 реакций.

Результаты расчетов ЭДС основных реакций (4.19) и (4.23) приведены в табл. 9 и 10, соответственно.

Обобщенное уравнение реакции взаимодействия солей дихромовой кислоты с металлическим хромом с образованием солей и гидроксосоединений хрома (II)



получим, суммируя обобщенные уравнения (4.15) и (4.18).

Стандартная величина ЭДС реакции (4.25) может быть вычислена по уравнению

$$E^{\circ}_{4.25} = \varphi^{\circ}\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^{z-2}/\text{Cr} - (a/6)\varphi^{\circ}[\text{Cr}(\text{OH})_n]^{2-n}/\text{Cr} - \\ - (b/6)\varphi^{\circ}[\text{Cr}(\text{OH})_m]^{2-m}/\text{Cr} - (c/6)\varphi^{\circ}[\text{Cr}(\text{OH})_q]^{2-q}/\text{Cr}. \quad (4.26)$$

Таблица 9

Стандартные ЭДС реакций взаимодействия металлического хрома с хроматными растворами с образованием соединений хрома (II)

Реакции	E° , В
$2\text{Cr} + \text{H}_2\text{CrO}_4 + 6\text{H}^+ + 14\text{H}_2\text{O} = 3[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	1,208
$2\text{Cr} + \text{H}_2\text{CrO}_4 + 3\text{H}^+ + 14\text{H}_2\text{O} = 3[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$	1,013
$2\text{Cr} + \text{H}_2\text{CrO}_4 + 14\text{H}_2\text{O} = 3[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$	0,75
$2\text{Cr} + \text{HCrO}_4\bar{I} + 7\text{H}^+ + 14\text{H}_2\text{O} = 3[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	1,216
$2\text{Cr} + \text{HCrO}_4\bar{I} + 4\text{H}^+ + 14\text{H}_2\text{O} = 3[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$	1,021
$2\text{Cr} + \text{HCrO}_4\bar{I} + \text{H}^+ + 14\text{H}_2\text{O} = 3[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$	0,83
$2\text{Cr} + \text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 14\text{H}_2\text{O} = 3[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	1,279
$2\text{Cr} + \text{CrO}_4^{2-} + 5\text{H}^+ + 14\text{H}_2\text{O} = 3[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$	1,084
$2\text{Cr} + \text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 14\text{H}_2\text{O} = 3[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$	0,946
$4\text{Cr} + \text{HCr}_2\text{O}_7\bar{I} + 13\text{H}^+ + 29\text{H}_2\text{O} = 63[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	1,199
$4\text{Cr} + \text{HCr}_2\text{O}_7\bar{I} + 7\text{H}^+ + 29\text{H}_2\text{O} = 6[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$	1,004
$4\text{Cr} + \text{HCr}_2\text{O}_7\bar{I} + \text{H}^+ + 29\text{H}_2\text{O} = 6[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$	0,866
$4\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 29\text{H}_2\text{O} = 6[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	1,207
$4\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ + 29\text{H}_2\text{O} = 6[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$	1,012
$4\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}^+ + 29\text{H}_2\text{O} = 6[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$	0,874

В уравнениях (4.25) и (4.26) a , b и c – доля образующихся гидроксосоединений хрома (VI) в ходе реакции окисления металлического хрома дихромовой кислотой. Требование электронейтральности системы обуславливает условие: $a + b + c = 6$. Число ионов водорода в молекуле хромовой кислоты обозначено буквой z .

Обобщенное уравнение реакции взаимодействия солей дихромовой кислоты с металлическим хромом с образованием солей и гидроксосоединений хрома (III)

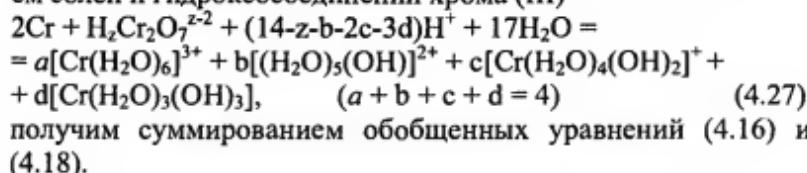


Таблица 10

Стандартные ЭДС реакций взаимодействия металлического хрома с хроматными растворами

Реакции	$E^\circ, \text{В}$
$\text{Cr} + \text{H}_2\text{CrO}_4 + 6\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	2,078
$\text{Cr} + \text{H}_2\text{CrO}_4 + 5\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	2,000
$\text{Cr} + \text{H}_2\text{CrO}_4 + 4\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+}$	1,924
$\text{Cr} + \text{H}_2\text{CrO}_4 + 3\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$	1,846
$\text{Cr} + \text{HCrO}_4\text{I} + 7\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	2,093
$\text{Cr} + \text{HCrO}_4\text{I} + 6\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	2,015
$\text{Cr} + \text{HCrO}_4\text{I} + 5\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+}$	1,939
$\text{Cr} + \text{HCrO}_4\text{I} + 4\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$	1,861
$\text{Cr} + \text{HCrO}_4\text{I} + 5\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	1,936
$\text{Cr} + \text{HCrO}_4\text{I} + 4\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+}$	1,960
$\text{Cr} + \text{HCrO}_4\text{I} + 3\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$	1,782
$\text{Cr} + \text{HCrO}_4\text{I} + 3\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+}$	1,784
$\text{Cr} + \text{HCrO}_4\text{I} + 2\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$	1,706
$\text{Cr} + \text{HCrO}_4\text{I} + \text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$	1,628
$\text{Cr} + \text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	2,221
$\text{Cr} + \text{CrO}_4^{2-} + 7\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	2,143
$\text{Cr} + \text{CrO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+}$	2,067
$\text{Cr} + \text{CrO}_4^{2-} + 5\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$	1,989
$\text{Cr} + \text{CrO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	2,064
$\text{Cr} + \text{CrO}_4^{2-} + 5\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+}$	1,988
$\text{Cr} + \text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$	1,910
$\text{Cr} + \text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+}$	1,912
$\text{Cr} + \text{CrO}_4^{2-} + 3\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$	1,834
$\text{Cr} + \text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$	1,756

Таблица 11

Стандартные ЭДС реакций взаимодействия металлического хрома с бихроматными растворами

Реакции	$E^\circ, В$
$2\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 17\text{H}_2\text{O} = 4[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	2,077
$2\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 12\text{H}^+ + 17\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	1,999
$2\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 10\text{H}^+ + 17\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+}$	1,923
$2\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ + 17\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$	1,845
$2\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 10\text{H}^+ + 17\text{H}_2\text{O} = 4[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	1,920
$2\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ + 17\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+}$	1,844
$2\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{H}^+ + 17\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$	1,766
$2\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{H}^+ + 17\text{H}_2\text{O} = 4[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+}$	1,768
$2\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 4\text{H}^+ + 17\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$	1,690
$2\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}^+ + 17\text{H}_2\text{O} = 4[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$	1,612
$2\text{Cr} + \text{HCr}_2\text{O}_7\text{I} + 13\text{H}^+ + 17\text{H}_2\text{O} = 4[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	2,060
$2\text{Cr} + \text{HCr}_2\text{O}_7\text{I} + 11\text{H}^+ + 17\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	1,982
$2\text{Cr} + \text{HCr}_2\text{O}_7\text{I} + 9\text{H}^+ + 17\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+}$	1,906
$2\text{Cr} + \text{HCr}_2\text{O}_7\text{I} + 7\text{H}^+ + 17\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$	1,828
$2\text{Cr} + \text{HCr}_2\text{O}_7\text{I} + 9\text{H}^+ + 17\text{H}_2\text{O} = 4[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	1,903
$2\text{Cr} + \text{HCr}_2\text{O}_7\text{I} + 7\text{H}^+ + 17\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+}$	1,827
$2\text{Cr} + \text{HCr}_2\text{O}_7\text{I} + 5\text{H}^+ + 17\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$	1,749
$2\text{Cr} + \text{HCr}_2\text{O}_7\text{I} + 5\text{H}^+ + 17\text{H}_2\text{O} = 4[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+}$	1,751
$2\text{Cr} + \text{HCr}_2\text{O}_7\text{I} + 3\text{H}^+ + 17\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$	1,673
$2\text{Cr} + \text{HCr}_2\text{O}_7\text{I} + \text{H}^+ + 17\text{H}_2\text{O} = 4[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$	1,595

Стандартное значение ЭДС реакции (4.27) рассчитаем по уравнению

$$E^\circ_{4.27} = \varphi^\circ \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^{z=2}/\text{Cr} - (a/4)\varphi^\circ \text{Cr}^{3+}/\text{Cr} - (b/4)\varphi^\circ [\text{Cr}(\text{OH})]^{2+}/\text{Cr} - (c/4)\varphi^\circ [\text{Cr}(\text{OH})_2]^{+}/\text{Cr} - (d/4)\varphi^\circ [\text{Cr}(\text{OH})_3]/\text{Cr}. \quad (4.28)$$

Всего уравнение (4.25) объединяет 20 реакций, а уравнение (4.27) – 40 возможных реакций. Результаты расчетов ЭДС основных реакций (4.25) и (4.27) приведены в табл. 9 и 11, соответственно.

Однако, образовавшиеся растворимые и нерастворимые соединения хрома (II) являются сильными восстановителями хроматов и дихроматов и с большой термодинамической возможностью окисляются до соединений хрома (III) (табл.

12), которые оказываются наиболее термодинамически устойчивыми в хроматных растворах и в других окислительных средах, например, в атмосфере воздуха.

Реакцию окисления соединений хрома (II) хроматами можно получить суммированием уравнений реакций

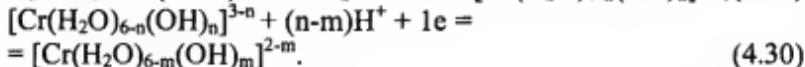
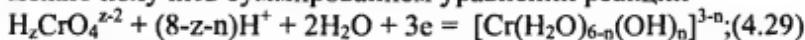
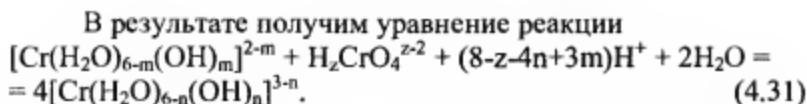


Таблица 12

Стандартные ЭДС реакций окисления соединений хрома (II) растворами хроматов и бихроматов

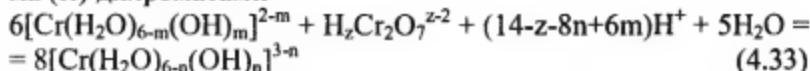
Реакции	E ^o , В
$3[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} = 4[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	1,885
$3[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} = 4[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	1,619
$3[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = 4[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+}$	1,503
$3[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = 4[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] + 4\text{H}^+$	1,157
$3[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{+} + \text{CrO}_4^{2-} + 11\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} = 4[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	2,273
$3[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{+} + \text{CrO}_4^{2-} + 7\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} = 4[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	1,960
$3[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{+} + \text{CrO}_4^{2-} + 3\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} = 4[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+}$	1,666
$3[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{+} + \text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = 4[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] + \text{H}^+$	1,344
$3[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] + \text{CrO}_4^{2-} + 14\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} = 4[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	2,549
$3[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] + \text{CrO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} = 4[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	2,236
$3[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] + \text{CrO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} = 4[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+}$	1,932
$3[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] + \text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} = 4[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$	1,620
$6[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} = 8[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	1,741
$6[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} = 8[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	1,426
$6[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} = 8[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+} + 2\text{H}^+$	1,234
$6[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} = 8[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] + 10\text{H}^+$	0,810
$6[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 20\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} = 8[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	2,129
$6[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 12\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} = 8[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	1,816
$6[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 4\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} = 8[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+}$	1,512
$6[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} = 8[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] + 4\text{H}^+$	1,200
$6[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 26\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} = 8[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	2,405
$6[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 18\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} = 8[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	2,092
$6[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 10\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} = 8[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+}$	1,788
$6[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} = 8[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$	1,476



Стандартную ЭДС реакции (4.31) можно рассчитать по уравнению

$$\begin{aligned} E^\circ_{4.31} &= E^\circ[\text{Cr}(\text{OH})_m]^{2-m}, \text{H}_2\text{CrO}_4^{z-2}/[\text{Cr}(\text{OH})_n]^{3-n} = \\ &= \varphi^\circ \text{H}_2\text{CrO}_4^{z-2}/[\text{Cr}(\text{OH})_n]^{3-n} - \varphi^\circ [\text{Cr}(\text{OH})_n]^{3-n}/[\text{Cr}(\text{OH})_m]^{2-m}. \end{aligned} \quad (4.32)$$

Стандартную ЭДС реакции окисления соединений хрома (II) дихроматами



расчитываем по уравнению

$$\begin{aligned} E^\circ_{4.33} &= E^\circ[\text{Cr}(\text{OH})_m]^{2-m}, \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^{z-2}/[\text{Cr}(\text{OH})_n]^{3-n} = \\ &= \varphi^\circ \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^{z-2}/[\text{Cr}(\text{OH})_n]^{3-n} - \varphi^\circ [\text{Cr}(\text{OH})_n]^{3-n}/[\text{Cr}(\text{OH})_m]^{2-m}. \end{aligned} \quad (4.34)$$

Результаты расчета ЭДС реакций (4.31) и (4.33), приведенные в табл. 12, свидетельствуют о возможности образования в системе металлический хром – хроматные растворы соединений хрома (II) только как промежуточных, которые в дальнейшем окисляются до соединений хрома (III).

Возможность дальнейшего окисления соединений хрома (III) до более высоких степеней окисления хроматными растворами не подтверждается. Поэтому можно считать, что результатом взаимодействия металлического хрома с хроматными растворами являются соединения хрома (III), гидролизованные в зависимости от pH раствора.

Взаимодействие хроматных растворов с металлической медью

Металлическая медь по отношению к растворенным соединениям хрома (VI) служит восстановителем. Ее восстановительные свойства реализуются в сульфатно-хроматных растворах в ходе протекания электродной реакции, которую в обобщенном виде можно выразить уравнением

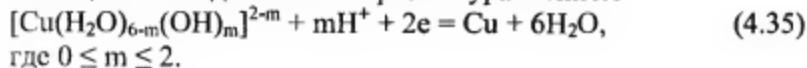


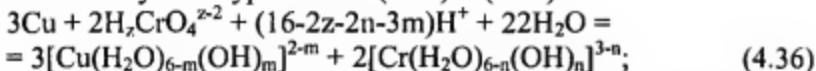
Таблица 13

Стандартные ЭДС реакций взаимодействия хроматного раствора и металлической меди с образованием соединений меди (II)

Реакции	$E^\circ, В$
$3\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{CrO}_4 + 12\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{Cu}^{2+}$	0,997
$3\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{CrO}_4 + 10\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + 3\text{Cu}^{2+}$	0,918
$3\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{CrO}_4 + 8\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+} + 3\text{Cu}^{2+}$	0,842
$3\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{CrO}_4 + 6\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^{+} + 3\text{Cu}^{2+}$	0,764
$3\text{Cu} + 2\text{HCrO}_4\text{I} + 14\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{Cu}^{2+}$	1,012
$3\text{Cu} + 2\text{HCrO}_4\text{I} + 12\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + 3\text{Cu}^{2+}$	0,933
$3\text{Cu} + 2\text{HCrO}_4\text{I} + 10\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+} + 3\text{Cu}^{2+}$	0,853
$3\text{Cu} + 2\text{HCrO}_4\text{I} + 8\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^{+} + 3\text{Cu}^{2+}$	0,779
$3\text{Cu} + 2\text{CrO}_4^{2-} + 16\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{Cu}^{2+}$	1,140
$3\text{Cu} + 2\text{CrO}_4^{2-} + 14\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + 3\text{Cu}^{2+}$	1,061
$3\text{Cu} + 2\text{CrO}_4^{2-} + 12\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+} + 3\text{Cu}^{2+}$	0,985
$3\text{Cu} + 2\text{CrO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^{+} + 3\text{Cu}^{2+}$	0,907
$3\text{Cu} + 2\text{CrO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 10\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	0,873
$3\text{Cu} + 2\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 10\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	0,794
$3\text{Cu} + 2\text{CrO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 10\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+} + 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	0,718
$3\text{Cu} + 2\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 10\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^{+} + 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	0,640
$3\text{Cu} + 2\text{CrO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 7\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{CuO}$	0,907
$3\text{Cu} + 2\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 7\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + 3\text{CuO}$	0,828
$3\text{Cu} + 2\text{CrO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 7\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+} + 3\text{CuO}$	0,752
$3\text{Cu} + 2\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 7\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^{+} + 3\text{CuO}$	0,674
$3\text{Cu} + 2\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{CuO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,612
$3\text{Cu} + 2\text{HCrO}_4\text{I} + 2\text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{CuO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,484
$3\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{CrO}_4 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{CuO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,469
$3\text{Cu} + 2\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	0,578
$3\text{Cu} + 2\text{HCrO}_4\text{I} + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	0,450
$3\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	0,435

Окислительные свойства хроматного раствора реализуются в ходе обобщенной электродной реакции (4.29). Суммарный процесс взаимодействия меди с хроматом можно представить следующим обобщенным уравнением, которое

является суммой уравнений (4.35) и (4.29):



Стандартную ЭДС реакции (4.36) можно рассчитать по уравнению

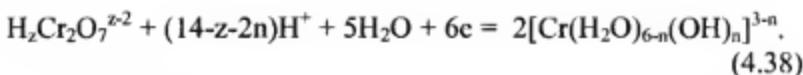
$$E^{\circ}_{4.36} = E^{\circ}_{\text{Cu}, \text{H}_2\text{CrO}_4^{\text{z-2}}} / [\text{Cu}(\text{OH})_{\text{m}}]^{2-\text{m}} [\text{Cr}(\text{OH})_{\text{n}}]^{3-\text{n}} = \\ = \varphi^{\circ} \text{H}_2\text{CrO}_4^{\text{z-2}} / [\text{Cr}(\text{OH})_{\text{n}}]^{3-\text{n}} - \varphi^{\circ} [\text{Cu}(\text{OH})_{\text{m}}]^{2-\text{m}} / \text{Cu}. \quad (4.37)$$

Таблица 14

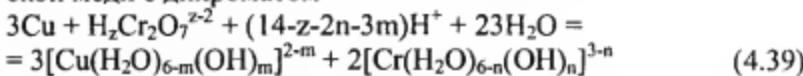
Стандартные ЭДС реакций взаимодействия дихроматного раствора и металлической меди с образованием соединений меди (II)

Реакции	E° , В
$3\text{Cu} + \text{HCr}_2\text{O}_7^{\text{I}} + 13\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{Cu}^{2+}$	0,979
$3\text{Cu} + \text{HCr}_2\text{O}_7^{\text{I}} + 11\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + 3\text{Cu}^{2+}$	0,900
$3\text{Cu} + \text{HCr}_2\text{O}_7^{\text{I}} + 9\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+} + 3\text{Cu}^{2+}$	0,824
$3\text{Cu} + \text{HCr}_2\text{O}_7^{\text{I}} + 7\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] + 3\text{Cu}^{2+}$	0,746
$3\text{Cu} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{Cu}^{2+}$	0,996
$3\text{Cu} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 12\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + 3\text{Cu}^{2+}$	0,917
$3\text{Cu} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 10\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+} + 3\text{Cu}^{2+}$	0,841
$3\text{Cu} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] + 3\text{Cu}^{2+}$	0,763
$3\text{Cu} + \text{HCr}_2\text{O}_7^{\text{I}} + 7\text{H}^+ + 11\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	0,712
$3\text{Cu} + \text{HCr}_2\text{O}_7^{\text{I}} + 5\text{H}^+ + 11\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	0,633
$3\text{Cu} + \text{HCr}_2\text{O}_7^{\text{I}} + 3\text{H}^+ + 11\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+} + 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	0,557
$3\text{Cu} + \text{HCr}_2\text{O}_7^{\text{I}} + \text{H}^+ + 11\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] + 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	0,479
$3\text{Cu} + \text{HCr}_2\text{O}_7^{\text{I}} + 7\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{CuO}$	0,746
$3\text{Cu} + \text{HCr}_2\text{O}_7^{\text{I}} + 5\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + 3\text{CuO}$	0,667
$3\text{Cu} + \text{HCr}_2\text{O}_7^{\text{I}} + 3\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+} + 3\text{CuO}$	0,591
$3\text{Cu} + \text{HCr}_2\text{O}_7^{\text{I}} + \text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] + 3\text{CuO}$	0,513
$3\text{Cu} + \text{HCr}_2\text{O}_7^{\text{I}} + \text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$	0,451
$3\text{Cu} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$	0,468
$3\text{Cu} + \text{HCr}_2\text{O}_7^{\text{I}} + \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	0,417
$3\text{Cu} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	0,434

В дихроматном растворе роль окислителя выполняет соединение $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^{\text{z-2}}$ ($0 \leq \text{z} \leq 2$) в ходе следующей обобщенной электродной реакции:



Стандартную ЭДС реакции взаимодействия металлической меди с дихроматом



можно рассчитать по уравнению

$$\begin{aligned} E^{\circ}_{4.39} &= E^{\circ}\text{Cu, H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^{\text{z-2}} / [\text{Cu}(\text{OH})_{\text{m}}]^{2-\text{m}}, [\text{Cr}(\text{OH})_{\text{n}}]^{3-\text{n}} = \\ &= \varphi^{\circ}\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^{\text{z-2}} / [\text{Cr}(\text{OH})_{\text{n}}]^{3-\text{n}} - \varphi^{\circ}[\text{Cu}(\text{OH})_{\text{m}}]^{2-\text{m}} / \text{Cu}. \end{aligned} \quad (4.40)$$

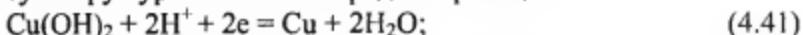
Результаты расчета ЭДС реакций (4.36) и (4.39) приведены в табл. 13 и 14.

Высокие положительные значения ЭДС реакций взаимодействия металлической меди с компонентами хроматных растворов свидетельствуют о большой термодинамической возможности как растворения меди и переходу ее в раствор, так и образования гидроксида меди (II). Превалирование растворимых или нерастворимых форм меди (II) будет, в конечном счете, определяться pH раствора.

Растворение меди в хроматных растворах до соединений меди (II)

Среди нерастворимых форм меди (II), образующихся на поверхности меди в хроматных растворах, наибольший интерес представляют гидроксид меди (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (красного цвета) и оксид меди (II) CuO (черного цвета). Среди нерастворимых форм хрома (III) наибольший интерес представляет оксид хрома (III) Cr_2O_3 , в который в конечном счете превращаются все окисленные соединения хрома (III).

Уравнение реакции взаимодействия металлической меди и хроматного раствора с образованием $\text{Cu}(\text{OH})_2$ получим, суммируя уравнения электродных реакций



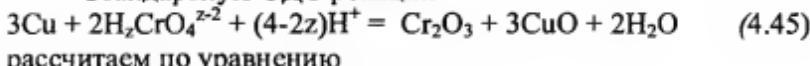
В результате суммирования получим уравнение



Стандартную ЭДС реакции (4.43) рассчитываем по уравнению

$$E^{\circ}_{4.43} = E^{\circ}_{\text{Cu}, \text{H}_2\text{CrO}_4^{z-2}/\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Cu}(\text{OH})_2} = \\ = \varphi^{\circ}_{\text{H}_2\text{CrO}_4^{z-2}/\text{Cr}_2\text{O}_3} - \varphi^{\circ}_{\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}} = \varphi^{\circ}_{\text{H}_2\text{CrO}_4^{z-2}/\text{Cr}_2\text{O}_3} - 0,604. \quad (4.44)$$

Стандартную ЭДС реакции



рассчитаем по уравнению

$$E^{\circ}_{4.45} = E^{\circ}_{\text{Cu}, \text{H}_2\text{CrO}_4^{z-2}/\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{CuO}} = \\ = \varphi^{\circ}_{\text{H}_2\text{CrO}_4^{z-2}/\text{Cr}_2\text{O}_3} - \varphi^{\circ}_{\text{CuO}/\text{Cu}} = \varphi^{\circ}_{\text{H}_2\text{CrO}_4^{z-2}/\text{Cr}_2\text{O}_3} - 0,570. \quad (4.46)$$

Стандартную ЭДС реакции взаимодействия меди и дихроматного раствора с образованием $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и Cr_2O_3



рассчитаем по уравнению

$$E^{\circ}_{4.47} = E^{\circ}_{\text{Cu}, \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^{z-2}/\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Cu}(\text{OH})_2} = \\ = \varphi^{\circ}_{\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^{z-2}/\text{Cr}_2\text{O}_3} - \varphi^{\circ}_{\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}}. \quad (4.48)$$

Стандартную ЭДС взаимодействия меди с дихроматным раствором с образованием Cr_2O_3 и CuO



рассчитаем по уравнению

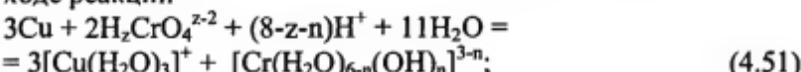
$$E^{\circ}_{4.49} = E^{\circ}_{\text{Cu}, \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^{z-2}/\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{CuO}} = \\ = \varphi^{\circ}_{\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^{z-2}/\text{Cr}_2\text{O}_3} - \varphi^{\circ}_{\text{CuO}/\text{Cu}}. \quad (4.50)$$

Результаты расчетов ЭДС реакций (4.47) и (4.49) по уравнениям (4.48) и (4.50) сведены в табл. 13 и 14.

Растворение меди в хроматных растворах до соединений меди (I)

Термодинамический анализ взаимодействия поверхности меди с хроматными растворами показывает возможность окисления меди до растворимых и нерастворимых соединений меди (I).

Растворимые соединения меди (I) могут образоваться в ходе реакций



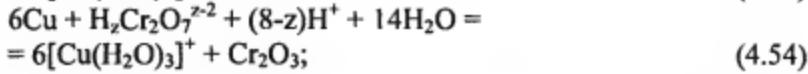
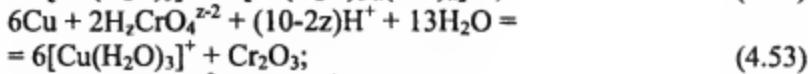
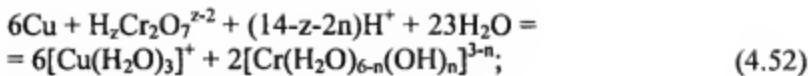


Таблица 15

Стандартные ЭДС реакций взаимодействия меди и хроматных растворов с образованием растворимых соединений меди (I)

Реакции	$E^\circ, \text{В}$
$3\text{Cu} + \text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 11\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	0,956
$3\text{Cu} + \text{CrO}_4^{2-} + 7\text{H}^+ + 11\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + 3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	0,877
$3\text{Cu} + \text{CrO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 11\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+} + 3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	0,801
$3\text{Cu} + \text{CrO}_4^{2-} + 5\text{H}^+ + 11\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] + 3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	0,723
$3\text{Cu} + \text{HCrO}_4\text{I} + 7\text{H}^+ + 11\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	0,828
$3\text{Cu} + \text{HCrO}_4\text{I} + 6\text{H}^+ + 11\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + 3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	0,749
$3\text{Cu} + \text{HCrO}_4\text{I} + 5\text{H}^+ + 11\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+} + 3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	0,673
$3\text{Cu} + \text{HCrO}_4\text{I} + 4\text{H}^+ + 11\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] + 3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	0,595
$3\text{Cu} + \text{H}_2\text{CrO}_4 + 6\text{H}^+ + 11\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	0,813
$3\text{Cu} + \text{H}_2\text{CrO}_4 + 5\text{H}^+ + 11\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + 3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	0,734
$3\text{Cu} + \text{H}_2\text{CrO}_4 + 4\text{H}^+ + 11\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+} + 3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	0,658
$3\text{Cu} + \text{H}_2\text{CrO}_4 + 3\text{H}^+ + 11\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] + 3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	0,580
$6\text{Cu} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 23\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	0,812
$6\text{Cu} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 12\text{H}^+ + 23\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	0,733
$6\text{Cu} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 10\text{H}^+ + 23\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+} + 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	0,657
$6\text{Cu} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ + 23\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] + 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	0,579
$6\text{Cu} + \text{HCr}_2\text{O}_7\text{I} + 13\text{H}^+ + 23\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	0,795
$6\text{Cu} + \text{HCr}_2\text{O}_7\text{I} + 1\text{H}^+ + 23\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	0,716
$6\text{Cu} + \text{HCr}_2\text{O}_7\text{I} + 9\text{H}^+ + 23\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+} + 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	0,640
$6\text{Cu} + \text{HCr}_2\text{O}_7\text{I} + 7\text{H}^+ + 23\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] + 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	0,562
$6\text{Cu} + 2\text{CrO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 13\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	0,661
$6\text{Cu} + 2\text{HCrO}_4\text{I} + 8\text{H}^+ + 13\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	0,533
$6\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{CrO}_4 + 6\text{H}^+ + 13\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	0,518
$6\text{Cu} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ + 14\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	0,517
$6\text{Cu} + \text{HCr}_2\text{O}_7\text{I} + 7\text{H}^+ + 14\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	0,500

стандартные ЭДС которых рассчитываем по уравнениям

$$E^{\circ}_{4.51} = \varphi^{\circ} H_2CrO_4^{z=2}/[Cr(OH)_n]^{3-n} - \varphi^{\circ} Cu^+/Cu; \quad (4.55)$$

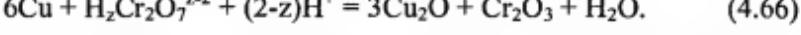
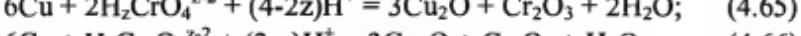
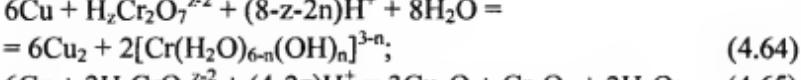
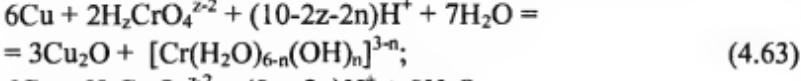
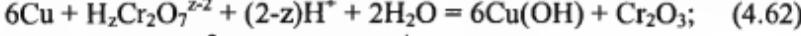
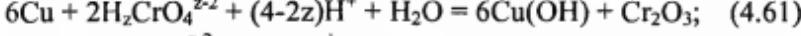
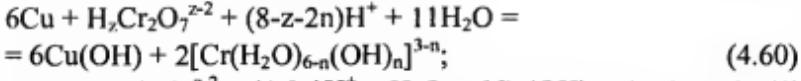
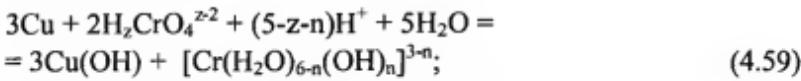
$$E^{\circ}_{4.52} = \varphi^{\circ} H_2Cr_2O_7^{z=2}/[Cr(OH)_n]^{3-n} - \varphi^{\circ} Cu^+/Cu; \quad (4.56)$$

$$E^{\circ}_{4.53} = \varphi^{\circ} H_2CrO_4^{z=2}/Cr_2O_3 - \varphi^{\circ} Cu^+/Cu; \quad (4.57)$$

$$E^{\circ}_{4.53} = \varphi^{\circ} H_2Cr_2O_7^{z=2}/Cr_2O_3 - \varphi^{\circ} Cu^+/Cu. \quad (4.58)$$

Результаты расчета ЭДС реакций (4.51) - (4.54) приведены в табл.15.

Нерастворимые соединения меди (I) могут образоваться в ходе реакций



Стандартные ЭДС реакций (4.59) – (4.66) рассчитываем по уравнениям

$$E^{\circ}_{4.59} = \varphi^{\circ} H_2CrO_4^{z=2}/[Cr(OH)_n]^{3-n} - \varphi^{\circ} CuOH/Cu; \quad (4.67)$$

$$E^{\circ}_{4.60} = \varphi^{\circ} H_2Cr_2O_7^{z=2}/[Cr(OH)_n]^{3-n} - \varphi^{\circ} CuOH/Cu; \quad (4.68)$$

$$E^{\circ}_{4.61} = \varphi^{\circ} H_2CrO_4^{z=2}/Cr_2O_3 - \varphi^{\circ} CuOH/Cu; \quad (4.69)$$

$$E^{\circ}_{4.62} = \varphi^{\circ} H_2Cr_2O_7^{z=2}/Cr_2O_3 - \varphi^{\circ} CuOH/Cu. \quad (4.70)$$

$$E^{\circ}_{4.63} = \varphi^{\circ} H_2CrO_4^{z=2}/[Cr(OH)_n]^{3-n} - \varphi^{\circ} Cu_2O/Cu; \quad (4.71)$$

$$E^{\circ}_{4.64} = \varphi^{\circ} H_2Cr_2O_7^{z=2}/[Cr(OH)_n]^{3-n} - \varphi^{\circ} Cu_2O/Cu; \quad (4.72)$$

$$E^{\circ}_{4.65} = \varphi^{\circ} H_2CrO_4^{z=2}/Cr_2O_3 - \varphi^{\circ} Cu_2O/Cu; \quad (4.73)$$

$$E^{\circ}_{4.66} = \varphi^{\circ} H_2Cr_2O_7^{z=2}/Cr_2O_3 - \varphi^{\circ} Cu_2O/Cu. \quad (4.74)$$

Стандартные ЭДС реакций (4.59) – (4.66), рассчитанные по уравнениям (4.75) - (4.82), сведены в табл.16.

Таблица 16

Стандартные ЭДС реакций взаимодействия меди и хроматных растворов с образованием нерастворимых соединений меди (I) и хрома (III)

Реакции	$E^\circ, В$
$3\text{Cu} + \text{CrO}_4^{2-} + 5\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{Cu}(\text{OH})$	0,997
$3\text{Cu} + \text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] + 3\text{Cu}(\text{OH})$	0,764
$3\text{Cu} + \text{HCrO}_4\text{I} + \text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] + 3\text{Cu}(\text{OH})$	0,636
$6\text{Cu} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}^+ + 11\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] + 6\text{Cu}(\text{OH})$	0,620
$6\text{Cu} + \text{HCr}_2\text{O}_7\text{I} + \text{H}^+ + 11\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] + 6\text{Cu}(\text{OH})$	0,603
$6\text{Cu} + 2\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{Cu}(\text{OH})$	0,702
$6\text{Cu} + 2\text{HCrO}_4\text{I} + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{Cu}(\text{OH})$	0,574
$6\text{Cu} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{Cu}(\text{OH})$	0,558
$6\text{Cu} + \text{HCr}_2\text{O}_7\text{I} + \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{Cu}(\text{OH})$	0,541
$6\text{Cu} + 2\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 10\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] + 3\text{Cu}_2\text{O}$	0,773
$6\text{Cu} + 2\text{HCrO}_4\text{I} + 2\text{H}^+ + 7\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] + 3\text{Cu}_2\text{O}$	0,645
$6\text{Cu} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] + 3\text{Cu}_2\text{O}$	0,629
$6\text{Cu} + \text{HCr}_2\text{O}_7\text{I} + \text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] + 3\text{Cu}_2\text{O}$	0,612
$6\text{Cu} + 2\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,711
$6\text{Cu} + 2\text{HCrO}_4\text{I} + 2\text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,567
$6\text{Cu} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	0,567
$6\text{Cu} + \text{HCr}_2\text{O}_7\text{I} + \text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	0,550

Величины ЭДС взаимодействия меди и хроматных растворов с образованием как растворимых, так и нерастворимых соединений меди (I) свидетельствуют о большой термодинамической вероятности их протекания. Однако, в окислительной среде хроматных растворов устойчивое существование соединений меди (I) весьма проблематично.

Взаимодействие соединений меди (I) с хроматными растворами

Соединения меди (I) взаимодействуют не только с металлическим хромом, но и с хроматными растворами по реакциям, которые в обобщенном виде имеют следующий вид:

$$3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{H}_2\text{CrO}_4^{z-2} + (8-z-2n-3m)\text{H}^+ + 11\text{H}_2\text{O} =$$

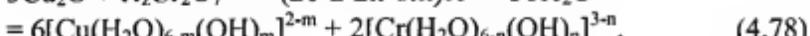
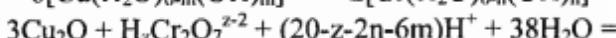
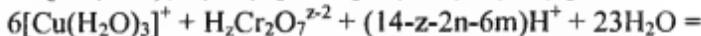
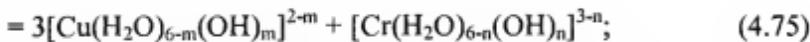


Таблица 17

Стандартные ЭДС реакций окисления соединений меди (I) хроматными растворами

Реакции	$E^\circ, \text{В}$
$3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 11\text{H}_2\text{O} = 3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	1,324
$3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{CrO}_4^{2-} + 7\text{H}^+ + 11\text{H}_2\text{O} = 3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+ + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	0,910
$3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{CrO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 11\text{H}_2\text{O} = 3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	0,455
$3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{CrO}_4^{2-} + 5\text{H}^+ + 11\text{H}_2\text{O} = 3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	1,245
$3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 11\text{H}_2\text{O} = 3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$	1,169
$3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{CrO}_4^{2-} + 11\text{H}_2\text{O} = 3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] + \text{H}^+$	1,091
$3\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{CrO}_4^{2-} + 22\text{H}^+ + 37\text{H}_2\text{O} = 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	1,274
$3\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{CrO}_4^{2-} + 20\text{H}^+ + 37\text{H}_2\text{O} = 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+ + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	0,860
$3\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{CrO}_4^{2-} + 18\text{H}^+ + 37\text{H}_2\text{O} = 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	0,405
$3\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{CrO}_4^{2-} + 16\text{H}^+ + 37\text{H}_2\text{O} = 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	1,195
$3\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{CrO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 37\text{H}_2\text{O} = 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$	1,119
$3\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 37\text{H}_2\text{O} = 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$	1,041
$6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 23\text{H}_2\text{O} = 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	1,180
$6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 12\text{H}^+ + 23\text{H}_2\text{O} = 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+ + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	0,766
$6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 10\text{H}^+ + 23\text{H}_2\text{O} = 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	0,311
$6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ + 23\text{H}_2\text{O} = 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	1,101
$6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}^+ + 23\text{H}_2\text{O} = 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$	1,025
$6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 23\text{H}_2\text{O} = 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] + 4\text{H}^+$	0,947
$3\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 20\text{H}^+ + 38\text{H}_2\text{O} = 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	1,130
$3\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 18\text{H}^+ + 38\text{H}_2\text{O} = 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+ + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	0,716
$3\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 16\text{H}^+ + 38\text{H}_2\text{O} = 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	0,261
$3\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 38\text{H}_2\text{O} = 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	1,051
$3\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ + 38\text{H}_2\text{O} = 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$	0,975
$3\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}^+ + 38\text{H}_2\text{O} = 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$	0,897

Стандартные ЭДС реакций (4.75) - (4.78) рассчитаем по

уравнениям

$$E^{\circ}_{4.59} = \varphi^{\circ} H_2CrO_4^{2-2}/[Cr(OH)_n]^{3-n} - \varphi^{\circ} [Cu(OH)_m]^{2-m}/Cu^+; \quad (4.79)$$

$$E^{\circ}_{4.60} = \varphi^{\circ} H_2Cr_2O_7^{2-2}/[Cr(OH)_n]^{3-n} - \varphi^{\circ} [Cu(OH)_m]^{2-m}/Cu^+; \quad (4.80)$$

$$E^{\circ}_{4.59} = \varphi^{\circ} H_2CrO_4^{2-2}/[Cr(OH)_n]^{3-n} - \varphi^{\circ} [Cu(OH)_m]^{2-m}/Cu_2O; \quad (4.81)$$

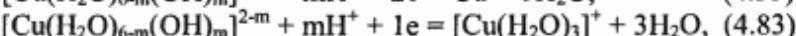
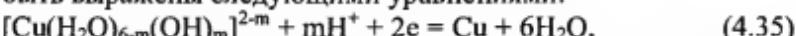
$$E^{\circ}_{4.60} = \varphi^{\circ} H_2Cr_2O_7^{2-2}/[Cr(OH)_n]^{3-n} - \varphi^{\circ} [Cu(OH)_m]^{2-m}/Cu_2O. \quad (4.82)$$

Гидролиз меди (II) резко снижает термодинамическую возможность окисления соединений меди (I) в хроматных растворах, но в стандартных условиях ($pH = 0$) ЭДС всех рассмотренных реакций значительно больше нуля (табл. 17).

Взаимодействие растворенных соединений меди с хромом и соединениями хрома (II)

В ходе хроматирования и электрохроматирования меди в раствор переходит медь, а на поверхности меди возможно осаждение металлического хрома. Растворимые соединения меди (I) и меди (II) способны окислять металлический хром, а также растворимые и нерастворимые соединения хрома (II).

Окислительные свойства меди проявляются в ходе электродных реакций, которые в обобщенном виде могут быть выражены следующими уравнениями:



Окислителями хрома и соединений хрома (II) в этом случае могут выступать следующие растворимые соединения меди: $[Cu_2(OH)_2]^{2+}$, $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, $[Cu(H_2O)_5(OH)]^+$, $[Cu(H_2O)_3]^+$. Взаимодействие перечисленных ионов в хроматном растворе с хромом выражают следующие обобщенные уравнения реакций:

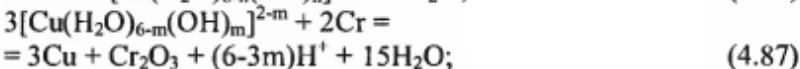
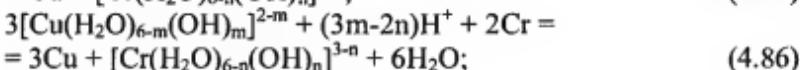
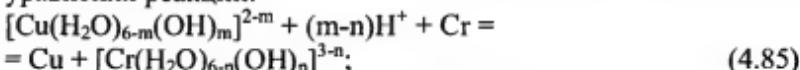
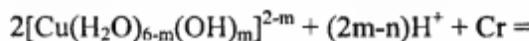
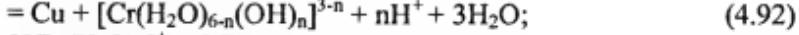
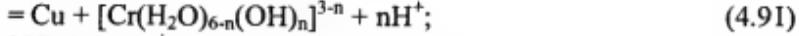
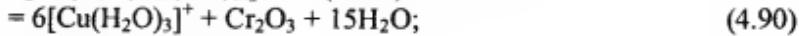
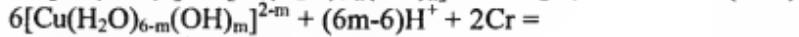
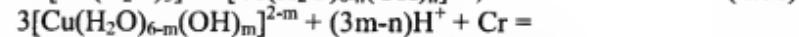


Таблица 18

Стандартные ЭДС реакций взаимодействия растворимых соединений меди (II) и меди (I) с металлическим хромом

Реакции	$E^\circ, В$
$3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{Cr} = 3\text{Cu} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 6\text{H}_2\text{O}$	1,081
$3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{Cr} = 3\text{Cu} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + 2\text{H}^+ + 6\text{H}_2\text{O}$	1,003
$3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{Cr} = 3\text{Cu} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+} + 4\text{H}^+ + 6\text{H}_2\text{O}$	0,927
$3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{Cr} = 3\text{Cu} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^{+} + 6\text{H}^+ + 6\text{H}_2\text{O}$	0,849
$3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{+} + 3\text{H}^+ + 2\text{Cr} = 3\text{Cu} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 6\text{H}_2\text{O}$	1,288
$3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{+} + \text{H}^+ + 2\text{Cr} = 3\text{Cu} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$	1,210
$3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{+} + 2\text{Cr} = 3\text{Cu} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+} + \text{H}^+ + 6\text{H}_2\text{O}$	1,134
$3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{+} + 2\text{Cr} = 3\text{Cu} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^{+} + 3\text{H}^+ + 6\text{H}_2\text{O}$	1,056
$3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{Cr} = 3\text{Cu} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 15\text{H}_2\text{O}$	0,796
$3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{+} + 2\text{Cr} = 3\text{Cu} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}^+ + 15\text{H}_2\text{O}$	1,003
$3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{Cr} = 3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^{+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,897
$3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{Cr} = 3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^{+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + \text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,819
$3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{Cr} = 3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^{+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+} + 2\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,743
$3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{Cr} = 3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^{+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^{+} + 3\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,665
$3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{+} + 3\text{H}^+ + \text{Cr} = 3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^{+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,311
$3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{+} + 2\text{H}^+ + \text{Cr} = 3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^{+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,233
$3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{+} + \text{H}^+ + \text{Cr} = 3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^{+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,157
$3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{+} + \text{Cr} = 3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^{+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^{+} + 3\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	1,079
$6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{Cr} = 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^{+} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 15\text{H}_2\text{O}$	0,612
$6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{+} + 2\text{Cr} = 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^{+} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}^+ + 15\text{H}_2\text{O}$	1,026
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{Cr} = \text{Cu} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	1,250
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{Cr} = \text{Cu} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{+} + \text{H}^+$	1,055
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{Cr} = \text{Cu} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+} + 2\text{H}^+$	0,917
$2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{Cr} = 2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^{+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	1,066
$2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{Cr} = 2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^{+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{+} + \text{H}^+$	0,871
$2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{Cr} = 2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^{+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+} + 2\text{H}^+$	0,733
$3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^{+} + \text{Cr} = 3\text{Cu} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,265
$3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^{+} + \text{Cr} = 3\text{Cu} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + \text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	1,187
$3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^{+} + \text{Cr} = 3\text{Cu} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+} + 2\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	1,111
$3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^{+} + \text{Cr} = 3\text{Cu} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^{+} + 3\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	1,033
$6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^{+} + 2\text{Cr} = 6\text{Cu} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 15\text{H}_2\text{O}$	0,980
$2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^{+} + \text{Cr} = 2\text{Cu} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	1,434
$2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^{+} + \text{Cr} = 2\text{Cu} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{+} + \text{H}^+$	1,239
$2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^{+} + \text{Cr} = 2\text{Cu} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+} + 2\text{H}^+$	1,101





Стандартные ЭДС реакций (4.93) - (4.101) рассчитываются по уравнениям

$$E^\circ_{4.85} = \varphi^\circ[\text{Cu}(\text{OH})_m]^{2-m}/\text{Cu} - \varphi^\circ[\text{Cr}(\text{OH})_n]^{2-n}/\text{Cr}; \quad (4.94)$$

$$E^\circ_{4.86} = \varphi^\circ[\text{Cu}(\text{OH})_m]^{2-m}/\text{Cu} - \varphi^\circ[\text{Cr}(\text{OH})_n]^{3-n}/\text{Cr}; \quad (4.95)$$

$$E^\circ_{4.87} = \varphi^\circ[\text{Cu}(\text{OH})_m]^{2-m}/\text{Cu} - \varphi^\circ\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}; \quad (4.96)$$

$$E^\circ_{4.88} = \varphi^\circ[\text{Cu}(\text{OH})_m]^{2-m}/\text{Cu}^+ - \varphi^\circ[\text{Cr}(\text{OH})_n]^{2-n}/\text{Cr}; \quad (4.97)$$

$$E^\circ_{4.89} = \varphi^\circ[\text{Cu}(\text{OH})_m]^{2-m}/\text{Cu}^+ - \varphi^\circ[\text{Cr}(\text{OH})_n]^{3-n}/\text{Cr}; \quad (4.98)$$

$$E^\circ_{4.90} = \varphi^\circ[\text{Cu}(\text{OH})_m]^{2-m}/\text{Cu}^+ - \varphi^\circ\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}; \quad (4.99)$$

$$E^\circ_{4.91} = \varphi^\circ\text{Cu}^+/\text{Cu} - \varphi^\circ[\text{Cr}(\text{OH})_n]^{2-n}/\text{Cr}; \quad (4.100)$$

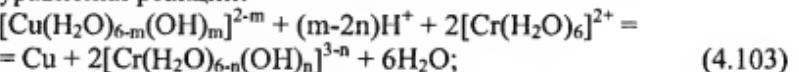
$$E^\circ_{4.92} = \varphi^\circ\text{Cu}^+/\text{Cu} - \varphi^\circ[\text{Cr}(\text{OH})_n]^{3-n}/\text{Cr}; \quad (4.101)$$

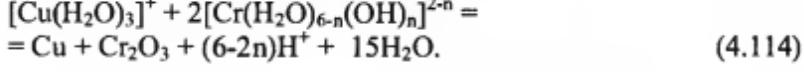
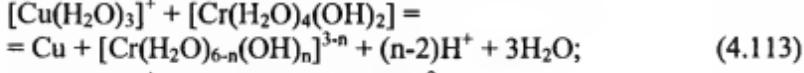
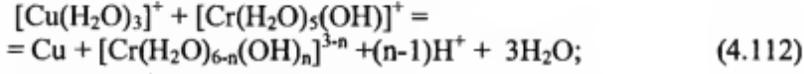
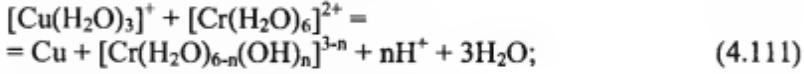
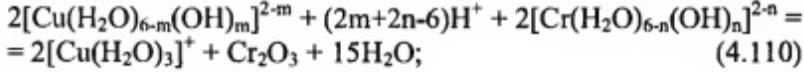
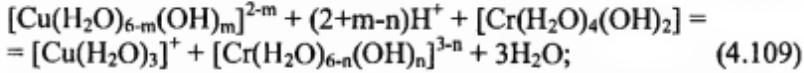
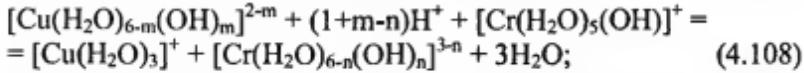
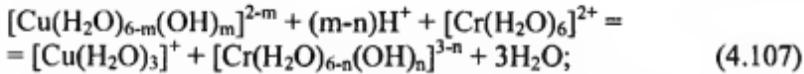
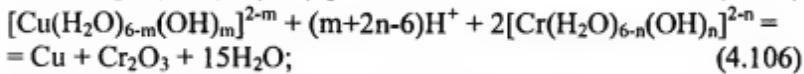
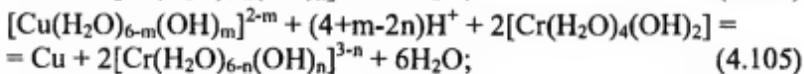
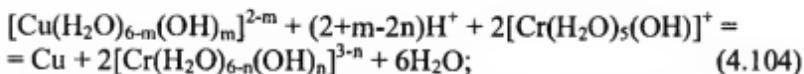
$$E^\circ_{4.93} = \varphi^\circ\text{Cu}^+/\text{Cu} - \varphi^\circ\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}; \quad (4.102)$$

Стандартные ЭДС реакций (4.93) - (4.101) приведены в табл. 18.

Результаты расчетов показывают высокую термодинамическую возможность окисления металлического хрома растворенными соединениями меди (II) и меди (I). При этом возможно образование как растворимых, так и нерастворимых соединений хрома (III).

Взаимодействие ионов меди в хроматном растворе с соединениями хрома (II) выражают следующие обобщенные уравнения реакций:





Стандартные ЭДС реакций (4.103) - (4.114) рассчитываются по уравнениям

$$E^\circ_{4.103} = \varphi^\circ[\text{Cu}(\text{OH})_m]^{2-m}/\text{Cu} - \varphi^\circ[\text{Cr}(\text{OH})_n]^{3-n}/\text{Cr}^{2+}; \quad (4.115)$$

$$E^\circ_{4.104} = \varphi^\circ[\text{Cu}(\text{OH})_n]^{3-n}/\text{Cu} - \varphi^\circ[\text{Cr}(\text{OH})_n]^{2-n}/\text{Cr}(\text{OH})^*; \quad (4.116)$$

$$E^\circ_{4.105} = \varphi^\circ[\text{Cu}(\text{OH})_m]^{2-m}/\text{Cu} - \varphi^\circ[\text{Cr}(\text{OH})_n]^{3-n}/\text{Cr}(\text{OH})_2; \quad (4.117)$$

$$E^\circ_{4.106} = \varphi^\circ[\text{Cu}(\text{OH})_m]^{2-m}/\text{Cu} - \varphi^\circ\text{Cr}_2\text{O}_3/[\text{Cr}(\text{OH})_n]^{2-n}; \quad (4.118)$$

$$E^\circ_{4.107} = \varphi^\circ[\text{Cu}(\text{OH})_m]^{2-m}/\text{Cu}^+ - \varphi^\circ[\text{Cr}(\text{OH})_n]^{3-n}/\text{Cr}^{2+}; \quad (4.119)$$

$$E^\circ_{4.108} = \varphi^\circ[\text{Cu}(\text{OH})_m]^{2-m}/\text{Cu}^+ - \varphi^\circ[\text{Cr}(\text{OH})_n]^{2-n}/\text{Cr}(\text{OH})^*; \quad (4.120)$$

$$E^\circ_{4.109} = \varphi^\circ[\text{Cu}(\text{OH})_n]^{2-n}/\text{Cu}^+ - \varphi^\circ[\text{Cr}(\text{OH})_n]^{3-n}/\text{Cr}(\text{OH})_2; \quad (4.121)$$

$$E^\circ_{4.110} = \varphi^\circ[\text{Cu}(\text{OH})_n]^{2-m}/\text{Cu}^+ - \varphi^\circ\text{Cr}_2\text{O}_3/[\text{Cr}(\text{OH})_n]^{2-n}; \quad (4.122)$$

$$E^\circ_{4.111} = \varphi^\circ\text{Cu}^+/\text{Cu} - \varphi^\circ[\text{Cr}(\text{OH})_n]^{3-n}/\text{Cr}^{2+}; \quad (4.123)$$

$$E^\circ_{4.112} = \varphi^\circ\text{Cu}^+/\text{Cu} - \varphi^\circ[\text{Cr}(\text{OH})_n]^{2-n}/\text{Cr}(\text{OH})^*; \quad (4.124)$$

Таблица 19

Стандартные ЭДС реакций окисления соединений хрома (II) растворимыми соединениями меди (II) и меди (I)

Реакции	$E^\circ, В$
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} = \text{Cu} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 6\text{H}_2\text{O}$	0,743
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+ = \text{Cu} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 2\text{H}^+ + 6\text{H}_2\text{O}$	1,133
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] = \text{Cu} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 4\text{H}^+ + 6\text{H}_2\text{O}$	1,409
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} = \text{Cu} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]^{2+} + 2\text{H}^+ + 6\text{H}_2\text{O}$	0,509
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} = \text{Cu} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+ + 4\text{H}^+ + 6\text{H}_2\text{O}$	0,281
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} = \text{Cu} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] + 6\text{H}^+ + 6\text{H}_2\text{O}$	0,047
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]^+ + \text{H}^+ + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} = \text{Cu} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 6\text{H}_2\text{O}$	0,950
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]^+ + 3\text{H}^+ + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+ = \text{Cu} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 6\text{H}_2\text{O}$	1,340
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]^+ + 5\text{H}^+ + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] =$ $= \text{Cu} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 6\text{H}_2\text{O}$	1,616
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,559
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}^+ + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+ =$ $= [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,949
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{H}^+ + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] =$ $= [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,175
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} =$ $= [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + \text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,325
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} =$ $= [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{2+} + 2\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,097
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} =$ $= [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] + 3\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,137
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]^+ + \text{H}^+ + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} =$ $= [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,973
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+ + 2\text{H}^+ + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+ =$ $= [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,363
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]^+ + 3\text{H}^+ + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] =$ $= [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,639
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+ + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} =$ $= [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,739
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+ + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} =$ $= [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+ + \text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,511
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]^+ + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} =$ $= [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] + 2\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,277
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} = \text{Cu} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,927
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{H}^+ + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+ = \text{Cu} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,317
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + 2\text{H}^+ + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] = \text{Cu} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,593
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} = \text{Cu} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + \text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,693
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} = \text{Cu} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,465
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} = \text{Cu} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] + 3\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,231

$$E^{\circ}_{4.113} = \varphi^{\circ} \text{Cu}^+/\text{Cu} - \varphi^{\circ} [\text{Cr}(\text{OH})_n]^{3-n}/\text{Cr}(\text{OH})_2; \quad (4.125)$$

$$E^{\circ}_{4.114} = \varphi^{\circ} \text{Cu}^+/\text{Cu} - \varphi^{\circ} \text{Cr}_2\text{O}_7/[\text{Cr}(\text{OH})_n]^{2-n}. \quad (4.126)$$

Стандартные ЭДС реакций (4.103) - (4.114) приведены в табл. 19.

Результаты расчетов позволяют сделать вывод о том, что ионы меди (II) с высокой степенью вероятности способны окислять растворимые и нерастворимые соединения хрома (II) до растворимых соединений хрома (III). Гидролиз ионов хрома (III) резко снижает возможность окисления соединений хрома (II) растворенными соединениями меди.

Термодинамическая возможность окисления растворами солей меди (II) и меди (I) металлического хрома до соединений хрома (II) общего вида $\text{Cr}(\text{OH})_n^{2-n}$ весьма высока, хотя и несколько снижается при гидролизе Cr^{2+} (рис. 13a). Окисление хрома до соединений хрома (III) общего вида $\text{Cr}(\text{OH})_n^{3-n}$ также весьма высока и снижается при гидролизе иона Cr^{3+} (рис. 13б) по зависимости

$$E^{\circ} = E^{\circ}_0 - kn, \quad (4.127)$$

где $k = dE^{\circ}/dn = 7,73 \cdot 10^{-2}$.

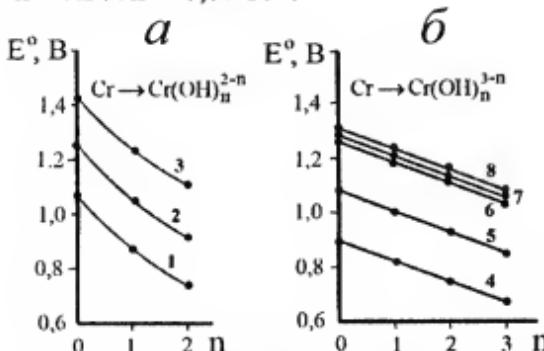


Рис.13. Зависимость ЭДС реакций окисления металлического хрома растворами солей меди до гидроксокомплексов хрома (II) (а) и хрома (III) (б) от числа координированных гидроксогрупп.

Восстановление Cu^{2+} до Cu^+ (1, 4), Cu^{2+} до Cu (2, 5), Cu^+ до Cu (3, 6), CuOH^+ до Cu^+ (7), CuOH^+ до Cu^+ (8)

Следовательно, поверхность хрома в растворе, содержащем ионы меди (II) и меди (I), будет растворяться. Хром будет переходить в раствор в виде ионов хрома (II) и хрома (III).

Устойчивость соединений хрома (II) в растворе, содержащем медь, не велика, так как растворимые соединения меди (II) и меди (I) присутствующие в растворе, с высокой степенью термодинамической вероятности окисляют соединения хрома (II) до Cr^{3+} (рис.14). При этом гидролизованные соединения хрома (II) окисляются с большей вероятностью.

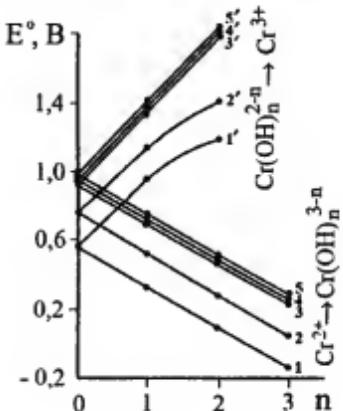


Рис. 14. ЭДС реакций окисления растворами меди Cr^{2+} до $\text{Cr}(\text{OH})_{n-3}^{3-n}$ (1, 2, 3, 4, 5) и $\text{Cr}(\text{OH})_{n-2}^{2-n}$ до Cr^{3+} (1', 2', 3', 4', 5') в зависимости от числа координированных гидроксогрупп.

Восстановление
 Cu^{2+} до Cu^+ (1, 1');
 Cu^{2+} до Cu (2, 2');
 Cu^+ до Cu (3, 3');
 $\text{Cu}(\text{OH})^+$ до Cu (4, 4');
 $\text{Cu}(\text{OH})^+$ до Cu^+ (5, 5')

Поэтому можно считать, что ионы меди в растворе способствуют окислению гидроксида хрома (II), образовавшегося на поверхности меди, до соединений хрома (III).

Однако, переход гидроксида хрома (II) непосредственно в гидроксид хрома (III) маловероятен (см. рис. 14). Более вероятно окисление соединений хрома (II) с переходом их в растворимые и малогидролизованные ионы Cr^{3+} .

Термодинамическая возможность образования какого-либо соединения хрома (III) общего вида $\text{Cr}(\text{OH})_{n-3}^{3-n}$ при окислении данного соединения хрома (II) зависит от числа гидроксидных групп в составе молекулы по зависимости (4.127), где $k = 0,232$.

Глава 5

ЗАВИСИМОСТЬ ОТ РН ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ В РАСТВОРЕ ХРОМА (III) И ОСАЖДЕНИЯ ГИДРОКСИДА ХРОМА (III)

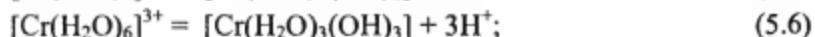
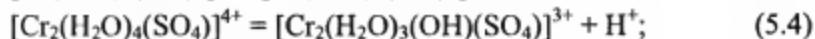
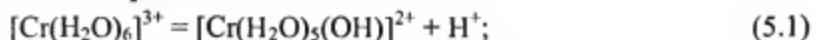
*Формы нахождения хрома (III) в сульфатном растворе
в зависимости от рН среды*

Хром (III) может присутствовать в водном растворе в виде катионов $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ и анионов H_2CrO_3^- , HCrO_3^{2-} , CrO_3^{3-} , CrO_2^- .

Все эти формы существования хрома (III) в растворе взаимосвязаны и зависят от рН.

Процессы, протекающие в водном растворе соединений хрома (III):

Гидролиз



Диссоциация



Реакции (5.1) - (5.6) протекают в кислой и слабокислой среде ($\text{pH} < 6$), остальные – в слабощелочной и щелочной ($\text{pH} > 9$). Общая концентрация хрома (III) в кислом и слабокислом водном растворе в основном складывается из концентраций ионов $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$.

$$C_{\Sigma} = \text{CCr}^{3+} + \text{CCrOH}^{2+} + \text{CCr}(\text{OH})_2^+. \quad (5.17)$$

Если долю концентрации каждого иона в общей концентрации хрома (III) обозначить

$$\alpha_{\text{Cr}^{3+}} = \text{CCr}^{3+}/C_{\Sigma}; \quad (5.18)$$

$$\alpha_{\text{CrOH}^{2+}} = \text{CCrOH}^{2+}/C_{\Sigma};$$

$$\alpha_{\text{Cr}(\text{OH})_2^+} = \text{CCr}(\text{OH})_2^+/C_{\Sigma},$$

то

$$\alpha_{\text{Cr}^{3+}} = (1 + \text{CCrOH}^{2+}/\text{CCr}^{3+} + \text{CCr}(\text{OH})_2^+/\text{CCr}^{3+})^{-1}, \quad (5.19)$$

где

$$(\text{CCrOH}^{2+}/\text{CCr}^{3+}) = K_{5.1}/\text{CH}^+ = (\gamma_{\text{H}^+})K_{5.1}/\alpha_{\text{H}^+} = (\gamma_{\text{H}^+})10^{\text{pH}-\text{pK}_{5.1}}; \quad (5.20)$$

$$(\text{CCr}(\text{OH})_2^+/\text{CCr}^{3+}) = K_{5.5}/(\text{CH}^+)^2 = (\gamma_{\text{H}^+})^2 10^{2\text{pH}-\text{pK}_{5.5}}. \quad (5.21)$$

Следовательно, $\alpha_{\text{Cr}^{3+}}$ – однозначная функция pH и в какой-то степени зависит от ионной силы раствора через (γ_{H^+}) :

$$\alpha_{\text{Cr}^{3+}} = [1 + (\gamma_{\pm})10^{\text{pH}-4.0} + (\gamma_{\pm})^2 10^{2\text{pH}-7.8}]^{-1}. \quad (5.22)$$

Доля концентрации $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ в общей концентрации хрома (III) в растворе также зависит от pH :

$$\alpha_{\text{CrOH}^{2+}} = (1 + \text{CCr}^{3+}/\text{CCrOH}^{2+} + \text{CCr}(\text{OH})_2^+/\text{CCrOH}^{2+})^{-1}, \quad (5.23)$$

где

$$(\text{CCr}^{3+}/\text{CCrOH}^{2+}) = \text{CH}^+/\text{K}_{5.1} = (10^{\text{pK}_{5.1}-\text{pH}})/(\gamma_{\text{H}^+}); \quad (5.24)$$

$$(\text{CCr}(\text{OH})_2^+/\text{CCrOH}^{2+}) = \text{K}_{5.2}/\text{CH}^+ = (10^{\text{pH}-\text{pK}_{5.2}})(\gamma_{\text{H}^+}). \quad (5.25)$$

Следовательно,

$$\alpha_{\text{CrOH}^{2+}} = (1 + 10^{4.0-\text{pH}}/(\gamma_{\pm}) + (\gamma_{\pm})10^{\text{pH}-3.85})^{-1}. \quad (5.26)$$

Зависимость доли концентрации $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ получим аналогичным образом из уравнения

$$\alpha_{\text{Cr}(\text{OH})_2^+} = (1 + \text{CCr}^{3+}/\text{CCr}(\text{OH})_2^+ + \text{CCrOH}^{2+}/\text{CCr}(\text{OH})_2^+)^{-1}, \quad (5.27)$$

где

$$(\text{CCr}^{3+}/\text{CCr}(\text{OH})_2^+) = (\text{CH}^+)^2/\text{K}_{5.5} = 10^{\text{pK}_{5.5}-2\text{pH}}/(\gamma_{\text{H}^+})^2, \quad (5.28)$$

$$(CCrOH^{2+}/CCr(OH)_2^+) = (Cr^{3+})/K_{5,2} = 10^{pK_{5,2}-pH}/(\gamma_{H^+}) . \quad (5.29)$$

Следовательно,

$$\alpha Cr(OH)_2^+ = (1 + 10^{7,85-2pH}/(\gamma_{\pm})^2 + 10^{3,85-pH}/(\gamma_{\pm}))^{-1}. \quad (5.30)$$

Результаты расчета αCr^{3+} , $\alpha CrOH^{2+}$ и $\alpha Cr(OH)_2^+$ по уравнениям (5.22), (5.26) и (5.30) для разбавленных ($\gamma_{\pm} \approx 1$) и реального ($\gamma_{\pm} \approx 0,1$) растворов приведены в табл.20.

Таблица 20

Зависимость от pH доли концентрации ионов $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[Cr(H_2O)_5(OH)]^{2+}$ и $[Cr(H_2O)_4(OH)_2]^+$ в общей концентрации хрома (III) в растворе с различной ионной силой

pH	δCr^{3+}		$\delta Cr(OH)^{2+}$		$\delta Cr(OH)_2^+$	
	$\gamma_{\pm} = 1,0$	$\gamma_{\pm} = 0,1$	$\gamma_{\pm} = 1,0$	$\gamma_{\pm} = 0,1$	$\gamma_{\pm} = 1,0$	$\gamma_{\pm} = 0,1$
0	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	0,999	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	0,990	0,999	0,010	0,000	0,000	0,000
2,5	0,968	0,997	0,031	0,003	0,001	0,000
3,0	0,898	0,990	0,090	0,010	0,013	0,000
3,2	0,837	0,984	0,133	0,016	0,030	0,000
3,5	0,686	0,968	0,217	0,031	0,097	0,001
3,7	0,539	0,948	0,270	0,048	0,191	0,003
4,0	0,293	0,898	0,293	0,090	0,414	0,013
4,2	0,163	0,837	0,258	0,133	0,578	0,030
4,5	0,055	0,686	0,173	0,217	0,772	0,097
4,7	0,024	0,539	0,076	0,270	0,815	0,191
5,0	0,007	0,293	0,066	0,293	0,928	0,414
5,5	0,0007	0,055	0,013	0,173	0,967	0,772
6,0	0,000	0,007	0,007	0,066	0,993	0,928
7,0	0,000	0,000	0,000	0,007	0,999	0,993

В кислых растворах ($pH < 2$) хром (III) присутствует в растворе практически только в виде катиона $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$. При $pH > 2$ в разбавленных и при $pH > 3$ в реальных растворах становится заметным присутствие гидролизованных форм хрома (III) (рис. 15).

Повышение pH обуславливает повышение доли иона $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ в общей концентрации хрома (III), которая достигает максимума при $\text{pH} \approx 4$ в разбавленных и при $\text{pH} \approx 5$ в реальных растворах. При дальнейшем повышении pH концентрация $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ снижается. Доля концентрации $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ резко возрастает при $\text{pH} > 3$ в разбавленных и при $\text{pH} > 4$ в реальных растворах хрома (III). При $\text{pH} > 5,5$ в разбавленных и при $\text{pH} > 6,5$ в реальных растворах хром (III), присутствует в растворе практически только в виде катиона $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$.

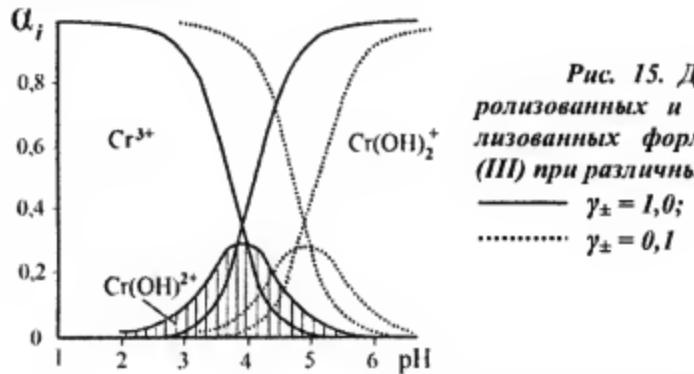


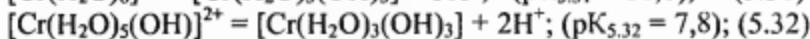
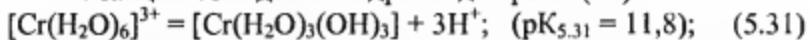
Рис. 15. Доля гидролизованных и негидролизованных форм хрома (III) при различных pH

$$\begin{aligned} \text{—} & \gamma_{\pm} = 1,0; \\ \text{---} & \gamma_{\pm} = 0,1 \end{aligned}$$

Таким образом, в реальных 1÷2 М хроматных растворах ($\gamma_{\pm} \approx 1$) при $\text{pH} < 4$ хром (III) представлен практически только катионом $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, при $\text{pH} > 6,5$ – практически только $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$. В области $\text{pH} = 4÷6,5$ присутствуют все три растворимые формы хрома (III), соотношение концентраций которых изменяется в зависимости от pH согласно уравнениям (5.22), (5.26) и (5.30).

Осаждение гидроксида хрома (III)

Реакции осаждения гидроксида хрома (Ш):



Уравнения констант равновесия реакций (5.31)–(5.33) однозначно связывают концентрацию хрома (III) в растворе,

находящемся в контакте с осадком гидроксида хрома (III), с pH среды.

$$pK_{531} = [CCr(OH)_3/(CH')^3]/CCr^{3+}, \quad (5.34)$$

откуда

$$(\text{CCr}^{3+}/\text{CCr(OH)}_3) = (\text{CH}^+)^3/K_{5,31} = 10^{pK_{5,31}-3pH}/(\gamma_{\pm})^3. \quad (5.35)$$

$$pK_{5.32} = [CCr(OH)_2]/[CCrOH^2], \quad (5.36)$$

откуда

$$\left(\text{CCrOH}^{2+}/\text{CCr(OH)}_3\right) = (\text{CH}^+)^2/K_{5.32} = 10^{pK_{5.32}-2pH}/(\gamma_{\pm})^2. \quad (5.37)$$

$$pK_{5,33} = [CCr(OH)_3/(CH^+)]/CCr(OH)_2^+, \quad (5.38)$$

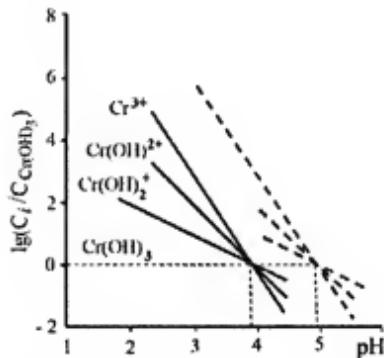
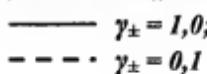
откуда

$$\left(\text{CCr(OH)}_2^+/\text{CCr(OH)}_3\right) = (\text{CH}^+)/K_{5.33} = 10^{pK_{5.33}-pH}/(\gamma_{\pm}). \quad (5.39)$$

Имея ввиду, что $\text{CCr}(\text{OH})_3$ — очень малая величина, можно сказать, что относительная величина CCr^{3+} , CCrOH^{2+} и $\text{CCr}(\text{OH})_2^+$ зависит от pH и ионной силы раствора (через γ_{\pm}).

Константы равновесия, приведенные в литературе и рассчитанные нами, – концентрационные и поэтому сохраняют свое постоянство только вблизи pH гидратообразования. Поэтому уравнения (5.35), (5.37) и (5.39) справедливы также только в области pH гидратообразования, то есть как раз в той области pH, которая нас интересует. В логарифмических координатах уравнения (5.35), (5.37) и (5.39) имеют вид прямых линий (рис. 16).

Рис. 16. Гидролитическое осаждение хрома (III) в зависимости от pH



На рис.16 видно, что резкое снижение концентрации различных растворимых форм хрома (III) происходит в об-

ласти pH, близких к 3,9 для разбавленных и 4,9 для реальных растворов. При pH = 3,9 (если $\gamma_{\pm} = 1$) или 4,9 (если $\gamma_{\pm} = 0,1$) концентрация хрома (III) в растворе становится исчезающей малой, равной концентрации недиссоциированных молекул гидроксида хрома (III).

Влияние ионной силы раствора на γ_{\pm} для серной кислоты, с помощью которой производится корректировка pH среды, следующее: в области разбавленных растворов ($< 0,1$ M) отклонением γ_{\pm} от 1 можно пренебречь; в области $1 \div 2$ M γ_{\pm} имеет наименьшее значение и составляет $\sim 0,1$; в концентрированных растворах (> 3 M) $\gamma_{\pm} > 0,1$ и стремится с повышением концентрации к 1. Таким образом, если не задаваться определенным интервалом ионной силы раствора, то следует рассматривать гидратообразование в области $\gamma_{\pm} = 0,1 \div 1,0$.

При равновесии раствора с твердым осадком гидроксида хрома (III) $C_{Cr(OH)_3} = \text{const}$, при отсутствии осадка $C_{Cr(OH)_3} \neq \text{const}$, а есть функция pH.

Условием образования кристаллов осадка гидроксида хрома (III) следует считать pH, при котором (для данного γ_{\pm}) равновесная концентрация растворимых соединений хрома (III) становится ниже $C_{Cr(OH)_3}$, равновесной с осадком. При $C_i \leq C_{Cr(OH)_3}$ создается возможность образования зародышей кристаллов гидроксида хрома (III), то есть гидратообразования.

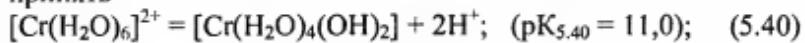
На основании расчетов по уравнениям (5.35), (5.37) и (5.39) pH начала гидратообразования зависит от ионной силы раствора и может быть охарактеризовано интервалом: pH = 3,9 \div 4,9. Нижний предел реализуется в разбавленных и, возможно, в сильно концентрированных растворах, верхний – в растворах средней (реальной) концентрации ($1 \div 2$ M).

В реальных растворах pH_r гидроксида хрома (III) близко к pH_r гидроксида меди (II) (5,3 \div 5,5), поэтому возможно образование смешанного гидроксида меди (II) и хрома (III). Это вряд ли целесообразно, так как при хранении гидроксидов меди (II), дегидратируясь, переходит в оксид меди (II) и обуславливает потемнение поверхности медной фольги.

В разбавленных растворах создаются условия для образования тонкой пленки гидроксида хрома (III) на поверхности не гидратированной и не оксидированной меди, так как pH_r хрома (III) значительно ниже (примерно на 1,5 единицы pH) pH_r меди (II). Более стойкая пленка гидроксида хрома (III) препятствует контакту меди с воздухом и повышает коррозионную стойкость медной поверхности.

Осаждение гидроксида хрома (II)

Если за реакцию образования гидроксида хрома (II) принять



то из уравнения константы равновесия реакции (5.40) следует

$$(CCr^{2+}/CCr(OH)_2) = (CH^+)^2/K_{5.40} =$$

$$= (aH^+)^2/[(\gamma_+)^2 K_{5.40}] = 10^{pK_{5.40}-2pH}/(\gamma_+)^2, \quad (5.41)$$

откуда

$$\lg(CCr^{2+}/CCr(OH)_2) = pK_{5.40} - 2pH - 2\lg(\gamma_+). \quad (5.42)$$

Так как pH начала гидратообразования соответствует равенству $\lg(CCr^{2+}/CCr(OH)_2) = 0$, то при $(\gamma_+) = 1$ $pH_r = pK_{5.40}/2 = 5,5$ и при $(\gamma_+) = 0,1$ $pH_r = 6,5$.

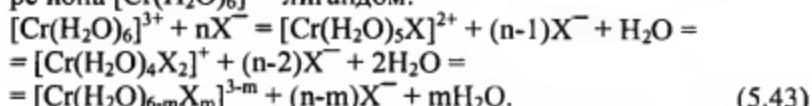
Таким образом, анализ условий образования гидроксида хрома (II) позволяет сделать следующие выводы:

- гидролитическое осаждение хрома (II) может происходить в той же области pH , что и гидролитическое образование гидроксида меди (II);
- гидролитическое осаждение гидроксида хрома (III) происходит при значительно меньшем pH , чем осаждение гидроксида хрома (II);
- присутствие значительного количества растворимых соединений хрома (II) может ухудшить качество анткоррозионного покрытия.

Комплексообразование в растворах хрома (III)

В кислой среде хром (III) образует соли, в которых хром присутствует в виде катиона $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, что обуславливает фиолетовое окрашивание раствора.

В присутствии в растворе монодентатного лиганда (X^-) возможно замещение молекул воды в координационной сфере иона $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ лигандром:



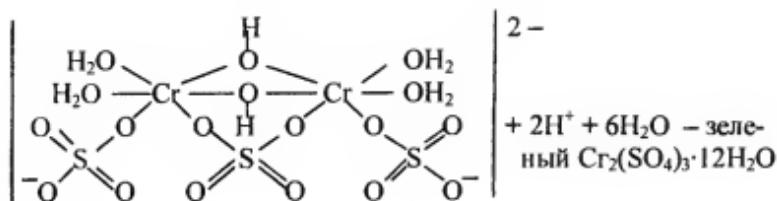
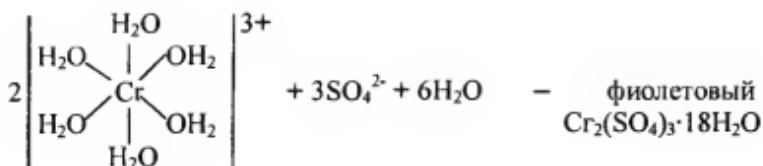
Устойчивость образующихся комплексных соединений $[Cr(H_2O)_{6-m}X_m]^{3-m}$, как правило, не велика. Поэтому они существуют в водном растворе при температуре выше 70 °C. При более низкой температуре комплексные соединения хрома (III) диссоциируют.

Полидентатные лиганды (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и т.п.) также способны образовывать комплексные соединения, например квасцы $K[Cr(SO_4)_2]$ или $H_3[Cr(SO_4)_3]$.

Замещение молекул воды в координационной сфере Cr^{3+} лигандами сопровождается изменением окрашивания раствора от фиолетового до зеленого, характерного для комплексных соединений хрома (III). Переход зеленой формы хрома (III) в фиолетовую достигается выдержкой раствора при температуре не выше 40 °C или добавкой серной кислоты. Красно-голубая окраска хромокалиевых квасцов переходит в зеленую при температуре выше 70 °C [12].

Таким образом, цвет раствора может служить признаком присутствия гидратированного катиона $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ или комплексного соединения. В первом случае раствор фиолетовый, во втором – зеленый. То же можно сказать и о кристаллах: кристаллогидрат $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ имеет фиолетовую окраску, а кристаллогидрат $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ – зеленую. Так как безводный $Cr_2(SO_4)_3$ розового цвета, то становится ясно, что и молекулы координационной воды также влияют на окрашивание кристаллов и растворов.

Учитывая октаэдрическое окружение иона Cr^{3+} во внутренней координационной сфере, строение кристаллогидратов можно представить схемой [13]:

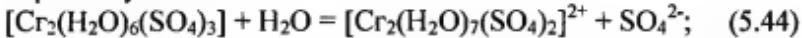


Строение трисульфатокомплекса хрома (III) обусловлено замещением бидентатным лигандом SO_4^{2-} по одной молекуле воды, входящей в координационную сферу двух различных ионов $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

В этом случае бидентатный лиганд SO_4^{2-} служит мостиком, связывающим частично дегидратированные ионы. Последнее подтверждается тем, что при диссоциации зеленого кристаллогидрата в воде обнаруживается биядерный комплекс $[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4]^{4+}$ [12].

Строение зеленого кристаллогидрата $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, который можно считать комплексным трисульфатом хрома (III), позволяет следующим образом описать его диссоциацию в водной среде:

первая ступень



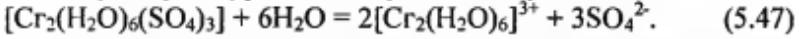
вторая ступень



третья ступень



Суммарное уравнение примет следующий вид:



Уравнение (5.47) выражает полную диссоциацию комплексного трисульфата хрома (III), а также представляет уравнение растворения зеленого кристаллогидрата

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, произведение растворимости которого $6,3 \cdot 10^{-4}$ [5].

В соответствии с (5.44) - (5.46) в равновесии с осадком трисульфата хрома (III) в растворе должны присутствовать комплексы $[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_7(\text{SO}_4)_2]^{2+}$ и $[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{SO}_4)]^{4+}$. По-видимому, комплекс $[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_7(\text{SO}_4)_2]^{2+}$ не стойкий, так как не описан в литературе, но комплекс $[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)]^{4+}$ известен. В последнем комплексе не все молекулы воды равнозначны, что и обусловило определение состава комплекса с 4 молекулами воды.

Константы равновесия реакций (5.44) - (5.47) взаимосвязаны

$$K_{5.47} = K_{5.44}K_{5.45}K_{5.46}, \quad (5.48)$$

или

$$pK_{5.47} = pL_{5.47} = pK_{5.44} + pK_{5.45} + pK_{5.46}. \quad (5.49)$$

Из (5.49) следует: $pK_{5.46} \leq pL_{5.47}$, но если учесть, что $[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)]^{4+}$ наиболее устойчивый комплекс, то можно считать, что $pK_{5.46} > pK_{5.44} + pK_{5.45}$. Следовательно,

$$pK_{5.44} + pK_{5.45} < pK_{5.46} \leq pL_{5.47} \quad (5.50)$$

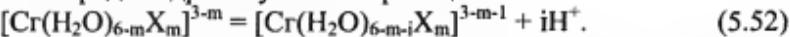
и величина $pK_{5.46}$ может быть близка к $pL_{5.47} = 3,2$ [5].

По способности к внедрению во внутреннюю сферу аквокомплекса хрома (III) лиганды могут быть расположены в ряд:



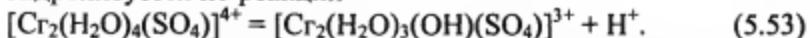
Поэтому наибольшей устойчивостью отличаются гидроксокомплексы хрома (III), образующиеся в результате гидролиза всех его солей.

Комплексные соединения типа $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_{6-m}X_m]^{3-m}$ в кислой среде гидролизуются по реакциям



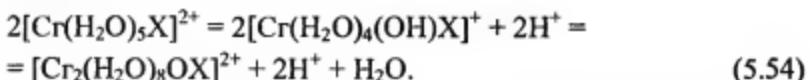
Устойчивость гидролизованных форм комплексов $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_{6-m}X_m]^{3-m}$ значительно выше, чем негидролизованных. Так, устойчивость комплекса $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ ($\text{pK} = 1,9$ [3]) значительно меньше, чем продукта его гидролиза $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})\text{Cl}_2]$ ($\text{pK}_d = 9,9$).

Растворимый комплексный сульфат хрома (III) также гидролизуется по реакции

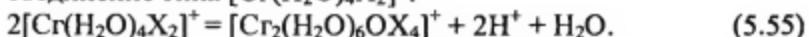


Константа равновесия реакции (5.53) известна: $K_{5.53} = 10^{-3.3}$ ($\text{p}K_{5.33} = 3.3$ [2]). По-видимому, возможен и более многоступенчатый гидролиз $[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)]^{4+}$.

При повышенной температуре гидролиз приводит к полимеризации гидроксокомплексов хрома (III) по реакции оляции:



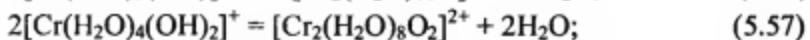
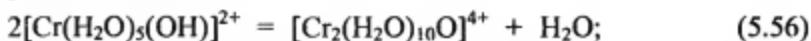
Аналогичным образом полимеризуется и комплексное соединение типа $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]^+$:



Полимеризация комплексных соединений хрома (III), содержащих монодентатные лиганды, становится возможной при гидролизе их. При этом связующим мостиком между двумя катионами Cr^{3+} или $[\text{CrX}_m]^{3-m}$ становится бидентатный атом кислорода или $\text{>} \text{OH}$.

Комплексообразование с участием катионов хрома (III) и полидентатных лигандов (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} ...) способствует полимеризации соединений хрома (III) с образованием полиядерных крупных ионов или молекул. Гидролиз комплексных соединений усиливает эту тенденцию. Полимеризация идет лучше при нагревании раствора.

Гидролиз $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ также может стать причиной образования полиядерных комплексов в результате протекания реакции оляции:



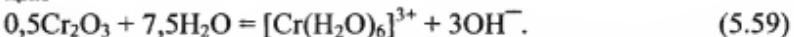
Реакция (5.58) выражает процесс дегидратации гидроксида хрома (III) до комплексного кристалла гидрата оксида

хрома (III) $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В зависимости от условий, возможно образование кристаллогидратов с 7, 6, 5 и 4 молекулами воды.

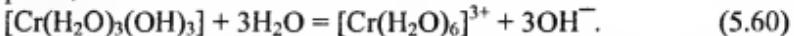
Кристаллы оксида хрома (III) темнозеленого цвета, что позволяет рассматривать Cr_2O_3 как биядерное комплексное соединение. Последнее является подтверждением возможности протекания реакций (5.56) - (5.58).

Оксид Cr_2O_3 – конечный продукт разложения на воздухе большинства соединений хрома (III). Нерастворим в воде. Гидроксид хрома (III) и свежеосажденный оксид амфотерны и легко растворимы в кислотах и щелочах, но прокаленный Cr_2O_3 не растворим в кислотах [12]-

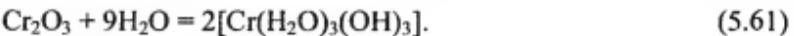
Растворение оксида хрома (III) в воде описывает реакция



Растворение гидроксида хрома (III) в воде описывает реакция



Разность уравнений (5.59) и (5.60) приводит к выражению



Уравнения (5.61) и (5.58) выражают посуществу одну и ту же реакцию. Поэтому можно считать, что

$$\lg K_{5.58} = pK_{5.61} = 2pL\text{Cr}_2\text{O}_3 - 2pL\text{Cr}(\text{OH})_3 = 6,30.$$

Имея ввиду, что $(-\Delta G^\circ) = RT\ln K$, а также предполагая, что для реакций (5.56) - (5.58) $(-\Delta G^\circ)$ пропорционально числу связей Cr – O – Cr, получим:

$$(-\Delta G^\circ_{5.56}) = (-\Delta G^\circ_1) = 2,3RT\lg K_1;$$

$$(-\Delta G^\circ_{5.57}) = (-\Delta G^\circ_{11}) = -2(\Delta G^\circ_1);$$

$$(-\Delta G^\circ_{5.58}) = (-\Delta G^\circ_{III}) = -3(\Delta G^\circ_1).$$

Следовательно, $\lg K_{5.58} = 3\lg K_1 = 6,3$ и $\lg K_1 = 2,1$.

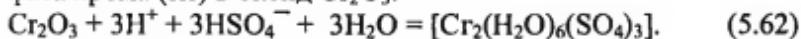
Тогда $\lg K_{5.56} = \lg K_1 = 2,1$ и $\lg K_{5.57} = 2\lg K_1 = 4,2$.

Полученные величины $\lg K_{5.56}$ и $\lg K_{5.57}$ позволяют ориентировочно оценить термодинамическую возможность протекания реакций (5.56) и (5.57).

По-видимому, комплексообразование и полимеризация гидроксокомплексов в растворах хрома (III) являются главной причиной низкой воспроизводимости и различия величин констант гидролиза, определенных разными авторами и в различных условиях.

Величина константы равновесия реакции (5.61) свидетельствует об устойчивости в водных растворах гидроксида хрома (III). Однако, в условиях, способствующих обезвоживанию и оляции $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ (например, на воздухе), гидроксид постепенно переходит в оксид хрома (III).

Рассмотрим условия перехода малорастворимого сульфата хрома (III) в оксид Cr_2O_3 .



Следовательно,

$$\lg K_{5.62} = p\text{LCr}_2(\text{SO}_4)_3 - 2p\text{LCr}_2\text{O}_3 + 6p\text{K}_w - 3p\text{K}_{\text{II}}. \quad (5.63)$$

Подставляя в уравнение (5.63) известные величины, получим $\lg K_{5.62} = 3,2 - 2 \cdot 33,35 + 6 \cdot 14,0 - 3 \cdot 1,9 = 14,8$.

Константа равновесия реакции (5.62) однозначно связана с равновесной концентрацией серной кислоты в растворе.

$$K_{5.62} = [(\text{CH}^+)^2 / (\text{CHSO}_4^-)^3]^{-1}_{\text{равн.}} \quad (5.64)$$

Если источником ионов H^+ и HSO_4^- является только осадок $[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)_3]$ или добавленная серная кислота, то справедливо равенство $(\text{CH}^+) = (\text{CHSO}_4^-) = (\text{CH}_2\text{SO}_4)$. Тогда

$$K_{5.62} = (\text{CH}^+)^6_{\text{равн.}} = (a\text{H}^+)^6(\gamma_{\pm})^6 \quad (5.65)$$

или

$$\lg K_{5.62} = 6p\text{H} + 6\lg(\gamma_{\pm}). \quad (5.66)$$

В разбавленном растворе, например при промывке осадка водой, $\gamma_{\pm} = 1$ и pH раствора, равновесного с осадком сульфата и оксида хрома (III), находим по уравнению (5.66): $\text{pH} = (\lg K_{5.62})/6 = 14,8/6 = 2,63$.

Следовательно, при $\text{pH} = 2,63$ осадки Cr_2O_3 и $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ равновесны с водным раствором и между собой. В более кислой среде ($\text{pH} < 2,63$) оксид хрома (III) переходит в осадок сульфата хрома (III), а в более щелочной среде ($\text{pH} > 2,63$) наоборот – сульфат хрома (III) переходит в окисид хрома (III). Поэтому в нейтральной среде ($\text{pH} \approx 7$) при нагревании в осадке остается практически только осадок гидроксида хрома (III), который при сушке превращается в оксид хрома (III).

Глава 6

СУЛЬФИДИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ

Взаимодействие сульфатного раствора с металлическим хромом

При хроматировании и особенно при электрохроматировании на поверхности меди возможно осаждение металлического хрома, как в результате окисления меди, так и соединений меди (I) (табл. 21).

Таблица 21

Стандартные ЭДС реакций взаимодействия хроматных растворов с медью и ее соединениями, сопровождающиеся выделением металлического хрома

Реакции	E°, В
$3\text{Cu} + 2\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 14\text{H}_2\text{O} = 3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{Cr}$	0,029
$3\text{Cu} + 2\text{HCrO}_4\ddot{\text{I}} + 7\text{H}^+ + 14\text{H}_2\text{O} = 3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{Cr}$	-0,034
$3\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{CrO}_4 + 6\text{H}^+ + 14\text{H}_2\text{O} = 3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{Cr}$	-0,042
$6\text{Cu} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 29\text{H}_2\text{O} = 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{Cr}$	-0,043
$6\text{Cu} + \text{HCr}_2\text{O}_7\ddot{\text{I}} + 13\text{H}^+ + 29\text{H}_2\text{O} = 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{Cr}$	-0,051
$6\text{Cu} + \text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 14\text{H}_2\text{O} = 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{Cr}$	-0,155
$6\text{Cu} + \text{HCrO}_4\ddot{\text{I}} + 7\text{H}^+ + 14\text{H}_2\text{O} = 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{Cr}$	-0,218
$6\text{Cu} + \text{H}_2\text{CrO}_4 + 6\text{H}^+ + 14\text{H}_2\text{O} = 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{Cr}$	-0,226
$12\text{Cu} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 29\text{H}_2\text{O} = 12[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{Cr}$	-0,227
$12\text{Cu} + \text{HCr}_2\text{O}_7\ddot{\text{I}} + 13\text{H}^+ + 29\text{H}_2\text{O} = 12[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{Cr}$	-0,235
$6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^{+} + \text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 14\text{H}_2\text{O} = 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{Cr}$	0,213
$6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^{+} + \text{HCrO}_4\ddot{\text{I}} + 7\text{H}^+ + 14\text{H}_2\text{O} = 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{Cr}$	0,150
$6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^{+} + \text{H}_2\text{CrO}_4 + 6\text{H}^+ + 14\text{H}_2\text{O} = 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{Cr}$	0,142
$12[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^{+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 29\text{H}_2\text{O} = 12[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{Cr}$	0,141
$12[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^{+} + \text{HCr}_2\text{O}_7\ddot{\text{I}} + 13\text{H}^+ + 29\text{H}_2\text{O} = 12[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{Cr}$	0,133
$6\text{CuOH} + \text{CrO}_4^{2-} + 14\text{H}^+ + 26\text{H}_2\text{O} = 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{Cr}$	0,172
$6\text{CuOH} + \text{HCrO}_4\ddot{\text{I}} + 13\text{H}^+ + 26\text{H}_2\text{O} = 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{Cr}$	0,109
$6\text{CuOH} + \text{H}_2\text{CrO}_4 + 12\text{H}^+ + 26\text{H}_2\text{O} = 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{Cr}$	0,101
$12\text{CuOH} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 26\text{H}^+ + 53\text{H}_2\text{O} = 12[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{Cr}$	0,100
$12\text{CuOH} + \text{HCr}_2\text{O}_7\ddot{\text{I}} + 25\text{H}^+ + 53\text{H}_2\text{O} = 12[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{Cr}$	0,092
$3\text{Cu}_2\text{O} + \text{CrO}_4^{2-} + 14\text{H}^+ + 29\text{H}_2\text{O} = 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{Cr}$	0,163
$3\text{Cu}_2\text{O} + \text{HCrO}_4\ddot{\text{I}} + 13\text{H}^+ + 29\text{H}_2\text{O} = 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{Cr}$	0,100
$3\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{CrO}_4 + 12\text{H}^+ + 29\text{H}_2\text{O} = 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{Cr}$	0,092
$6\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 26\text{H}^+ + 59\text{H}_2\text{O} = 12[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{Cr}$	0,091
$6\text{Cu}_2\text{O} + \text{HCr}_2\text{O}_7\ddot{\text{I}} + 25\text{H}^+ + 59\text{H}_2\text{O} = 12[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{Cr}$	0,083

Выделившийся на поверхности меди металлический хром в дальнейшем взаимодействует с растворимыми соединениями меди (II) и меди (I), восстанавливая их и окисляясь до хрома (II) и хрома (III). Кроме того, выделившийся хром может взаимодействовать также и с ионами SO_4^{2-} и HSO_4^- , восстанавливая их. В анионе SO_4^{2-} положительный заряд серы $q = +6$. При восстановлении SO_4^{2-} положительный заряд серы ступенчато снижается до нуля и далее до -2. Каждой степени окисления атома серы соответствует электродное уравнение (табл.22).

Таблица 22

Стандартные потенциалы электродных реакций восстановления сульфат- и гидросульфат-ионов до соединений с меньшей степенью окисления серы

q	Электродная реакция	$\varphi^\circ, \text{В}$
5	$2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,22 [6]
4	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{SO}_{2(r)} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,138 [6]
4	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{SO}_{3(aq)} + \text{H}_2\text{O}$	0,172 [6]
3	$2\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e = \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,075
2,5	$4\text{SO}_4^{2-} + 20\text{H}^+ + 14e = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 10\text{H}_2\text{O}$	0,315
2	$5\text{SO}_4^{2-} + 28\text{H}^+ + 20e = \text{S}_5\text{O}_6^{2-} + 14\text{H}_2\text{O}$	0,294
2	$2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	0,29 [6]
2	$\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e = \text{SO}_0 + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,218
0	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,357
-2	$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e = \text{H}_2\text{S}_{(r)} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,311 [6]
-2	$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e = \text{H}_2\text{S}_{(aq)} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,303 [6]
-2	$\text{SO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ + 8e = \text{HSI} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,252 [6]
-2	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8e = \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,149 [6]
5	$2\text{HSO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e = \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,276
4	$\text{HSO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2e = \text{SO}_{20} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,082
4	$\text{HSO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{SO}_{3(aq)} + \text{H}_2\text{O}$	0,116
3	$2\text{HSO}_4^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,056
2,5	$4\text{HSO}_4^- + 16\text{H}^+ + 14e = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 10\text{H}_2\text{O}$	0,307
2	$5\text{HSO}_4^- + 23\text{H}^+ + 20e = \text{S}_5\text{O}_6^{2-} + 14\text{H}_2\text{O}$	0,288
2	$2\text{HSO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8e = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	0,276
2	$\text{HSO}_4^- + 5\text{H}^+ + 4e = \text{SO}_{(r)} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,246
0	$\text{HSO}_4^- + 7\text{H}^+ + 6e = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,339 [6]
-2	$\text{HSO}_4^- + 9\text{H}^+ + 8e = \text{H}_2\text{S}_{(r)} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,297
-2	$\text{HSO}_4^- + 9\text{H}^+ + 8e = \text{H}_2\text{S}_{(aq)} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,298 [6]
-2	$\text{HSO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8e = \text{HSI} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,238
-2	$\text{HSO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8e = \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,135

Суммируя приведенные в табл.22 электродные реакции с электродными реакциями (4.15) и (4.16) получим систему уравнений реакций взаимодействия металлического хрома с сульфат-ионом, некоторые из которых приведены в табл.23.

Таблица 23

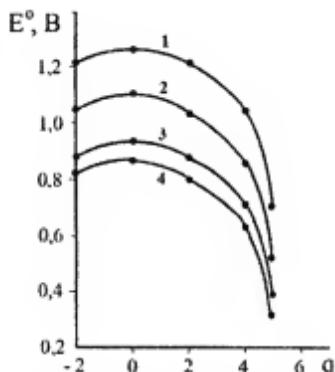
Стандартные ЭДС реакций взаимодействия металлического хрома с ионами SO_4^{2-} в сульфатном растворе

q	Реакции	$E^\circ, В$
5	$6SO_4^{2-} + 12H^+ + 2Cr + 6H_2O = 2[Cr(H_2O)_6]^{3+} + 3S_2O_6^{2-}$	0,524
4	$3SO_4^{2-} + 12H^+ + 2Cr + 6H_2O = 2[Cr(H_2O)_6]^{3+} + 3SO_{2(r)}^{2-}$	0,882
2	$6SO_4^{2-} + 30H^+ + 8Cr + 33H_2O = 8[Cr(H_2O)_6]^{3+} + 3S_2O_3^{2-}$	1,034
0	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 2Cr + 8H_2O = 2[Cr(H_2O)_6]^{3+} + S$	1,101
-2	$3SO_4^{2-} + 24H^+ + 8Cr + 36H_2O = 8[Cr(H_2O)_6]^{3+} + 3S^{2-}$	0,893
-2	$3SO_4^{2-} + 30H^+ + 8Cr + 36H_2O = 8[Cr(H_2O)_6]^{3+} + 3H_2S_{(aq)}^{2-}$	1,047
5	$2SO_4^{2-} + 4H^+ + Cr + 4H_2O = [Cr(H_2O)_6]^{2+} + S_2O_6^{2-}$	0,693
4	$SO_4^{2-} + 4H^+ + Cr + 4H_2O = [Cr(H_2O)_6]^{2+} + SO_{2(r)}^{2-}$	1,051
2	$2SO_4^{2-} + 10H^+ + 4Cr + 19H_2O = 4[Cr(H_2O)_6]^{2+} + S_2O_3^{2-}$	1,203
0	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 3Cr + 14H_2O = 3[Cr(H_2O)_6]^{2+} + S$	1,264
-2	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 4Cr + 20H_2O = 4[Cr(H_2O)_6]^{2+} + S^{2-}$	1,062
-2	$SO_4^{2-} + 10H^+ + 4Cr + 20H_2O = 4[Cr(H_2O)_6]^{2+} + H_2S_{(aq)}^{2-}$	1,216
5	$6SO_4^{2-} + 6H^+ + 2Cr + 6H_2O = 2[Cr(H_2O)_3(OH)_3] + 3S_2O_6^{2-}$	0,292
4	$3SO_4^{2-} + 6H^+ + 2Cr + 6H_2O = 2[Cr(H_2O)_3(OH)_3] + 3SO_{2(r)}^{2-}$	0,650
2	$6SO_4^{2-} + 6H^+ + 8Cr + 33H_2O = 8[Cr(H_2O)_3(OH)_3] + 3S_2O_3^{2-}$	0,802
0	$SO_4^{2-} + 2H^+ + 2Cr + 8H_2O = 2[Cr(H_2O)_3(OH)_3] + S$	0,869
-2	$3SO_4^{2-} + 8Cr + 36H_2O = 8[Cr(H_2O)_3(OH)_3] + 3S^{2-}$	0,661
-2	$3SO_4^{2-} + 6H^+ + 8Cr + 36H_2O = 8[Cr(H_2O)_3(OH)_3] + 3H_2S_{(aq)}^{2-}$	0,815
5	$2SO_4^{2-} + 4H^+ + Cr + 4H_2O = [Cr(H_2O)_4(OH)_2] + S_2O_6^{2-}$	0,360
4	$SO_4^{2-} + 4H^+ + Cr + 4H_2O = [Cr(H_2O)_4(OH)_2] + SO_{2(r)}^{2-}$	0,718
2	$2SO_4^{2-} + 10H^+ + 4Cr + 19H_2O = 4[Cr(H_2O)_4(OH)_2] + S_2O_3^{2-}$	0,870
0	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 3Cr + 14H_2O = 3[Cr(H_2O)_4(OH)_2] + S$	0,931
-2	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 4Cr + 20H_2O = 4[Cr(H_2O)_4(OH)_2] + S^{2-}$	0,729
-2	$SO_4^{2-} + 10H^+ + 4Cr + 20H_2O = 4[Cr(H_2O)_4(OH)_2] + H_2S_{(aq)}^{2-}$	0,883

Высокие значения стандартных ЭДС реакций позволяет считать металлический хром сильным восстановителем SO_4^{2-} и HSO_4^- . Для гидросульфат-иона стандартные ЭДС мало отличаются от приведенных в табл.23 для SO_4^{2-} и потому не приводятся. Так как ЭДС окислительно-восстановительной

реакции выражает посуществу долю энергии Гиббса, приходящуюся на 1 передаваемый электрон и выраженную в вольтах, то наибольшую убыль энергии Гиббса на 1 электрон можно ожидать при восстановлении SO_4^{2-} (HSO_4^-) до элементной серы ($q = 0$). Высока также вероятность образования H_2S и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (в зависимости от условий). Возможность образования других анионов серы со степенью окисления $q > 2$ значительно меньше (рис.17).

Рис. 17. ЭДС реакций окисления сульфат-ионом металлического хрома до Cr^{2+} (1), Cr^{3+} (2), $\text{Cr}(\text{OH})_2$ (3), $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (4) при восстановлении SO_4^{2-} до соединений с различной степенью окисления серы (q)



Образование в ходе реакции растворимых ионов Cr^{2+} и Cr^{3+} термодинамически более предпочтительно, чем их гидроксидов $\text{Cr}(\text{OH})_2$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Таким образом, металлический хром способствует разложению сульфат(гидросульфат)-иона с выделением реагентов-сульфидизаторов (S , H_2S , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$...). Сам хром не образует в водном растворе сульфидов хрома (II) и хрома (III) [13, 14], но медь эти реагенты могут сульфидировать.

Выделение элементной серы в виде коллоидного раствора, по-видимому, способствует формированию катодной пленки при осаждении хрома.

Взаимодействие сульфатного раствора с медью и её соединениями

Анионы H_2S и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ могут взаимодействовать с медью и некоторыми соединениями меди (I) (табл.24 и 25):

Таблица 24

Стандартные ЭДС реакций окисления меди сульфат-ионом до соединений меди (II)

q	Реакции	E°, В
5	$Cu + 2SO_4^{2-} + 4H^+ + 4H_2O = [Cu(H_2O)_6]^{2+} + S_2O_6^{2-}$	-0,557
4	$Cu + SO_4^{2-} + 4H^+ + 4H_2O = [Cu(H_2O)_6]^{2+} + SO_{2(r)}$	-0,199
4	$Cu + SO_4^{2-} + 4H^+ + 5H_2O = [Cu(H_2O)_6]^{2+} + H_2SO_3^{(aq)}$	-0,165
2	$4Cu + 2SO_4^{2-} + 10H^+ + 19H_2O = 4[Cu(H_2O)_6]^{2+} + S_2O_3^{2-}$	-0,047
0	$3Cu + SO_4^{2-} + 8H^+ + 14H_2O = 3[Cu(H_2O)_6]^{2+} + S$	+0,020
-2	$4Cu + SO_4^{2-} + 10H^+ + 20H_2O = 4[Cu(H_2O)_6]^{2+} + H_2S_{(aq)}$	-0,034
5	$Cu + 2SO_4^{2-} + 3H^+ + 4H_2O = [Cu(H_2O)_5(OH)]^+ + S_2O_6^{2-}$	-0,764
4	$Cu + SO_4^{2-} + 3H^+ + 4H_2O = [Cu(H_2O)_5(OH)]^+ + SO_{2(r)}$	-0,406
4	$Cu + SO_4^{2-} + 3H^+ + 5H_2O = [Cu(H_2O)_5(OH)]^+ + H_2SO_3^{(aq)}$	-0,372
2	$4Cu + 2SO_4^{2-} + 6H^+ + 19H_2O = 4[Cu(H_2O)_5(OH)]^+ + S_2O_3^{2-}$	-0,254
0	$3Cu + SO_4^{2-} + 5H^+ + 14H_2O = 3[Cu(H_2O)_5(OH)]^+ + S$	-0,187
-2	$4Cu + SO_4^{2-} + 6H^+ + 20H_2O = 4[Cu(H_2O)_5(OH)]^+ + H_2S_{(aq)}$	-0,241
5	$Cu + 2SO_4^{2-} + 2H^+ = Cu(OH)_{2(T)} + S_2O_6^{2-}$	-0,824
4	$Cu + SO_4^{2-} + 2H^+ = Cu(OH)_{2(T)} + SO_{2(r)}$	-0,466
4	$Cu + SO_4^{2-} + 2H^+ + H_2O = Cu(OH)_{2(T)} + H_2SO_3^{(aq)}$	-0,432
2	$4Cu + 2SO_4^{2-} + 2H^+ + 3H_2O = 4Cu(OH)_{2(T)} + S_2O_3^{2-}$	-0,314
0	$3Cu + SO_4^{2-} + 2H^+ + 2H_2O = 3Cu(OH)_{2(T)} + S$	-0,247
-2	$4Cu + SO_4^{2-} + 2H^+ + 4H_2O = 4Cu(OH)_{2(T)} + H_2S_{(aq)}$	-0,301
5	$Cu + 2SO_4^{2-} + 2H^+ = CuO + S_2O_6^{2-} + H_2O$	-0,790
4	$Cu + SO_4^{2-} + 2H^+ = CuO + SO_{2(r)} + H_2O$	-0,432
4	$Cu + SO_4^{2-} + 2H^+ = CuO + H_2SO_3^{(aq)}$	-0,398
2	$4Cu + 2SO_4^{2-} + 2H^+ = 4CuO + S_2O_3^{2-} + H_2O$	-0,280
0	$3Cu + SO_4^{2-} + 2H^+ = 3CuO + S + H_2O$	-0,213
-2	$4Cu + SO_4^{2-} + 2H^+ = 4CuO + H_2S_{(aq)}$	-0,267

В стандартных условиях ($pH = 0$, $t = 25$ °C, $a_i = 1$ М) термодинамически возможно окисление сульфат-ионами меди до иона Cu^{2+} . При этом возможно выделение элементной серы. Катодная поляризация меди повысит термодинамическую возможность ее растворения в сульфатной среде.

Повышение pH и гидролиз иона Cu^{2+} резко снижают термодинамическую возможность окислений меди сульфат-

и гидросульфат-ионами.

Таблица 25

Стандартные ЭДС реакций взаимодействия сульфат-иона с металлической медью и соединениями меди (I)

q	Реакции	E°, В
5	$2\text{Cu} + 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ = 2\text{Cu}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,373
4	$2\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ = 2\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_{2(r)} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,015
4	$2\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ = 2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{SO}_{3(aq)} + \text{H}_2\text{O}$	0,019
2	$8\text{Cu} + 2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ = 8\text{Cu}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	0,137
0	$6\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 14\text{H}_2\text{O} = 6\text{Cu}^{2+} + \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,204
-2	$8\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 20\text{H}_2\text{O} = 8\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{S}_{(aq)} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,150
5	$2\text{Cu} + 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ = 2\text{Cu}^+ + \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,741
4	$2\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ = 2\text{Cu}^+ + \text{SO}_{2(r)} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,383
4	$2\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ = 2\text{Cu}^+ + \text{H}_2\text{SO}_{3(aq)} + \text{H}_2\text{O}$	-0,349
2	$8\text{Cu} + 2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ = 8\text{Cu}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0,231
0	$6\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ = 6\text{Cu}^+ + \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,164
-2	$8\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ = 8\text{Cu}^+ + \text{H}_2\text{S}_{(aq)} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,218
5	$2\text{Cu} + 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Cu}_2\text{O} + \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-0,691
4	$2\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_{2(r)} + \text{H}_2\text{O}$	-0,333
4	$2\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_{3(aq)}$	-0,299
2	$8\text{Cu} + 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = 4\text{Cu}_2\text{O} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-0,181
0	$6\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = 3\text{Cu}_2\text{O} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$	-0,114
-2	$8\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = 4\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S}_{(aq)}$	-0,168
5	$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 9\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	-0,423
4	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 9\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{SO}_{2(r)}$	-0,065
4	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 10\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_2\text{SO}_{3(aq)}$	-0,031
2	$4\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{SO}_4^{2-} + 18\text{H}^+ + 39\text{H}_2\text{O} = 8[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,087
0	$3\text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} + 14\text{H}^+ + 29\text{H}_2\text{O} = 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{S}$	0,154
-2	$4\text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} + 18\text{H}^+ + 40\text{H}_2\text{O} = 8[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_2\text{S}_{(aq)}$	0,100

В кислой среде ($\text{pH} \leq 0$) при значительной катодной поляризации меди (свыше 0,2 В) становится возможным образование не только растворимых соединений меди (I), но и некоторого количества гидроксида и оксида меди (II).

В ходе восстановления SO_4^{2-} наиболее вероятно образование элементной серы, хотя при некоторой поляризации ме-

ди (катодной) возможно образование тиосульфат-иона или сероводорода.

Окисление меди сульфат-ионом до соединений меди (I) маловероятно, хотя в кислой среде при катодной поляризации меди возможно образование соединений меди (I), причем, образование оксида и гидроксида меди (I) предпочтительнее, чем иона Cu^+ . Образовавшиеся соединения меди (I) как растворимые, так и нерастворимые, хорошо окисляются сульфат-ионом до иона Cu^{2+} даже в слабокислой среде ($\text{pH} \leq 2\div 3$). При этом также основными продуктами восстановления сульфат-иона должны быть элементная сера, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ или H_2S .

Образование H_2SO_3 маловероятно, но так как медь (I) способна образовывать сульфитные комплексы, то необходимо рассмотреть возможность стабилизации в сульфатной среде меди (I) в виде сульфитного комплексного соединения. Рассмотрим уравнение реакции окисления меди ионом HSO_4^- с образованием комплекса $[\text{CuSO}_3]^-$:



Так как окисление меди в сульфатных растворах термодинамически более вероятно в кислой среде, то принимаем, что в растворе присутствуют главным образом HSO_4^- и H_2SO_3 .

Стандартную ЭДС реакции (6.1) рассчитываем по уравнению

$$E^{\circ}_{6.1} = \varphi^{\circ}\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_3 - \varphi^{\circ}[\text{CuSO}_3]^-/\text{Cu} - (2,3\text{RT}/2\text{F})(\text{pK}_{\text{HSO}_4^-} + 2\text{pK}_{\text{H}_2\text{SO}_3}) = 0,172 - 0,079 - 0,02957(1,9 + 2 \cdot 9,0) = -0,495. \quad (6.2)$$

Следовательно, растворение меди при окислении ее ионом HSO_4^- с образованием H_2SO_3 и $[\text{CuSO}_3]^-$ практически невозможно в кислой среде. С повышением pH вероятность растворения возрастает, но термодинамически возможным процесс становится в щелочной среде ($\text{pH} > 8$).

Интересно рассмотреть возможность растворения меди в сульфатной среде с образованием $[\text{CuSO}_3]^-$ при восстановлении HSO_4^- до элементной серы.



Стандартную ЭДС реакции (6.3) рассчитаем по уравнению

$$E^{\circ}_{6.3} = \varphi^{\circ}\text{SO}_4^{2-}/\text{S} - \varphi^{\circ}[\text{CuSO}_3]^-/\text{Cu} - (2,3RT/6F)(p\text{KHSO}_4^- + 6p\text{KH}_2\text{SO}_3) = -0,273. \quad (6.4)$$

В этом случае стабилизация меди (I) в виде сульфитного комплекса в кислом сульфатном растворе малозэффективна.

Рассмотрим влияние pH на реакцию (6.3).

$$E_{6.3} = E^{\circ}_{6.3} + (2,3RT/6F)(\lg a\text{HSO}_4^- + 6\lg a\text{H}_2\text{SO}_3 - 5\lg a\text{H}^+ - 6\lg a[\text{CuSO}_3]^-). \quad (6.5)$$

При всех прочих, кроме pH, условиях преобразуем уравнение к виду

$$E_{\text{pH}} = E^{\circ}_{\text{pH}=0} + (5 \cdot 0,05914/6)p\text{H} = -0,273 + 0,04928p\text{H}. \quad (6.6)$$

Следовательно, процесс (6.3) становится возможным при $p\text{H} \geq (0,273/0,04928) = 5,54$.

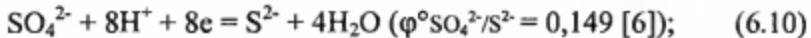
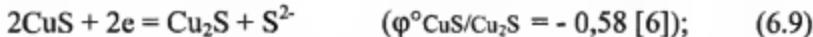
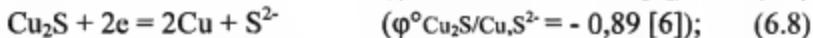
Таким образом, в сульфатном растворе близком к нейтральному ($p\text{H} > 5$) возможно растворение меди с образованием сульфитного комплекса меди (I). Это следует учитывать при проведении хроматирования меди и отмыки хроматированного изделия от примесей.

Следует отметить, что окисление меди ионами водорода во всех рассмотренных случаях термодинамически невозможно. Окисление меди кислородом воздуха, растворенным в сульфатном растворе, возможно.

Сульфидирование меди сульфат-ионом

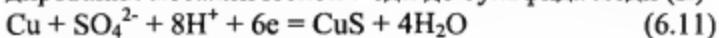
Восстановление сульфат-иона (так же как и гидросульфат-иона) сопровождается образованием соединений серы, способных быть сульфидизаторами металлов. Поэтому, поскольку часто бывает невозможно избежать восстановления SO_4^{2-} , то сульфидирование меди может быть неизбежным. Важно знать реакции, по которым может протекать сульфидирование, и условия, им благоприятствующие.

Если взять за исходные следующие электродные реакции с известными стандартными потенциалами



то можно установить термодинамические характеристики некоторых реакций сульфидирования меди в сульфатных растворах.

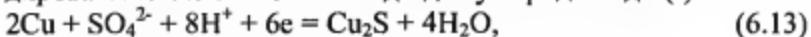
Стандартный потенциал электродной реакции сульфидирования металлической меди до сульфида меди (II)



можно рассчитать по уравнению

$$\varphi^\circ \text{Cu,SO}_4^{2-}/\text{CuS} = (8/6)\varphi^\circ \text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-} - (2/6)\varphi^\circ \text{CuS}/\text{Cu}_2\text{S}^{2-}. \quad (6.12)$$

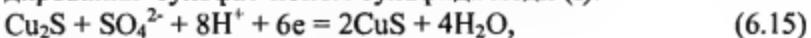
Стандартный потенциал электродной реакции сульфидирования металлической меди до сульфида меди (I)



можно рассчитать до уравнению

$$(\varphi^\circ \text{Cu,SO}_4^{2-}/\text{Cu}_2\text{S} = (8/6)\varphi^\circ \text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-} - (2/6)\varphi^\circ \text{Cu}_2\text{S}/\text{Cu}_2\text{S}^{2-}. \quad (6.14)$$

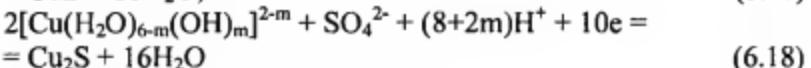
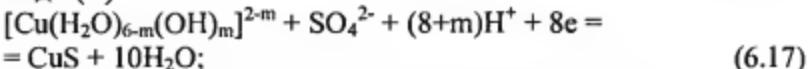
Стандартный потенциал электродной реакции сульфидирования сульфат-ионом сульфида меди (I):



можно рассчитать по уравнению

$$(\varphi^\circ \text{Cu}_2\text{S,SO}_4^{2-}/\text{CuS} = (8/6)\varphi^\circ \text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-} - (2/6)\varphi^\circ \text{CuS}/\text{Cu}_2\text{S, S}^{2-}. \quad (6.16)$$

Стандартные потенциалы электродных реакций сульфидирования сульфат-ионом окисленных соединений меди (II)

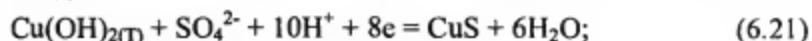


можно рассчитать по уравнениям

$$\varphi^\circ_{6.17} = \varphi^\circ [\text{Cu}(\text{OH})_m]^{2-m}, \text{SO}_4^{2-}/\text{CuS} = (6/8)\varphi^\circ \text{Cu,SO}_4^{2-}/\text{CuS} + (2/8)\varphi^\circ [\text{Cu}(\text{OH})_m]^{2-m}/\text{Cu}; \quad (6.19)$$

$$\varphi^\circ_{6.18} = \varphi^\circ [\text{Cu}(\text{OH})_m]^{2-m}, \text{SO}_4^{2-}/\text{Cu}_2\text{S} = (6/10)\varphi^\circ \text{Cu,SO}_4^{2-}/\text{Cu}_2\text{S} + (4/10)\varphi^\circ [\text{Cu}(\text{OH})_m]^{2-m}/\text{Cu}; \quad (6.20)$$

Аналогичным образом можно рассчитать стандартные потенциалы электродных реакций сульфидирования сульфат-ионом гидроксида меди (II) $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{T})}$ и оксида меди (II) CuO , а также растворимых и нерастворимых соединений меди (I).



$$\varphi^{\circ}_{6.21} = (6/8)\varphi^{\circ}\text{Cu,SO}_4^{2-}/\text{CuS} + (2/8)\varphi^{\circ}[\text{Cu}(\text{OH})_2]/\text{Cu};$$



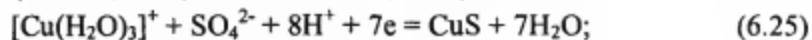
$$\varphi^{\circ}_{6.22} = (6/10)\varphi^{\circ}\text{Cu,SO}_4^{2-}/\text{Cu}_2\text{S} + (4/10)\varphi^{\circ}[\text{Cu}(\text{OH})_2]/\text{Cu};$$



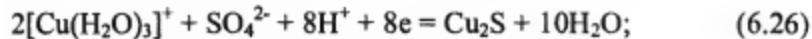
$$\varphi^{\circ}_{6.23} = (6/8)\varphi^{\circ}\text{Cu,SO}_4^{2-}/\text{CuS} + (2/8)\varphi^{\circ}\text{CuO}/\text{Cu};$$



$$\varphi^{\circ}_{6.24} = (6/10)\varphi^{\circ}\text{Cu,SO}_4^{2-}/\text{Cu}_2\text{S} + (4/10)\varphi^{\circ}\text{CuO}/\text{Cu};$$



$$\varphi^{\circ}_{6.25} = (6/7)\varphi^{\circ}\text{Cu,SO}_4^{2-}/\text{CuS} + (1/7)\varphi^{\circ}\text{Cu}^+/\text{Cu};$$



$$\varphi^{\circ}_{6.26} = (6/8)\varphi^{\circ}\text{Cu,SO}_4^{2-}/\text{Cu}_2\text{S} + (2/8)\varphi^{\circ}\text{Cu}^+/\text{Cu};$$



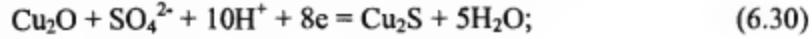
$$\varphi^{\circ}_{6.27} = (6/7)\varphi^{\circ}\text{Cu,SO}_4^{2-}/\text{CuS} + (1/7)\varphi^{\circ}\text{CuOH}/\text{Cu};$$



$$\varphi^{\circ}_{6.28} = (6/8)\varphi^{\circ}\text{Cu,SO}_4^{2-}/\text{Cu}_2\text{S} + (2/8)\varphi^{\circ}\text{CuOH}/\text{Cu};$$



$$\varphi^{\circ}_{6.29} = (12/14)\varphi^{\circ}\text{Cu,SO}_4^{2-}/\text{CuS} + (2/14)\varphi^{\circ}\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu};$$



$$\varphi^{\circ}_{6.30} = (6/8)\varphi^{\circ}\text{Cu,SO}_4^{2-}/\text{Cu}_2\text{S} + (2/8)\varphi^{\circ}\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}.$$

Результаты расчета стандартных потенциалов приведенных электродных реакций сведены в табл. 26.

Окислительный потенциал электродных реакций сульфидирования меди, ее гидроксидов и оксидов сульфат-ионом весьма велик: ($\varphi_i = 0,45 \div 0,525$ В). Этого потенциала вполне достаточно для растворения меди до Cu^{2+} ($\varphi^{\circ}\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,337$ В), но недостаточно для окисления меди до гидроксида меди

(II) ($\varphi^\circ[\text{Cu}(\text{OH})_2]/\text{Cu} = 0,604$ В) или оксида меди (II) ($\varphi^\circ\text{CuO}/\text{Cu} = 0,570$ В). Однако, гидроксид и оксид меди (I) при этом могут образовываться ($\varphi^\circ\text{CuOH}/\text{Cu} = 0,480$ В, $\varphi^\circ\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu} = 0,471$ В).

Таблица 26

Стандартные потенциалы электродных реакций сульфидирования сульфат-ионом меди и ее соединений

Электродные реакции	$\varphi^\circ, \text{В}$
$\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{CuS} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,452
$2\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{Cu}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,495
$\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{CuS} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,423
$2\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 10\text{e} = \text{Cu}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,423
$\text{Cu}_2\text{S} + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e} = 2\text{CuS} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,392
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^\ddagger + \text{SO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{Cu}_2\text{S} + 10\text{H}_2\text{O}$	0,475
$2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^\ddagger + \text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 10\text{e} = \text{Cu}_2\text{S} + 16\text{H}_2\text{O}$	0,515
$\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{T})} + \text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{CuS} + 6\text{H}_2\text{O}$	0,490
$2\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{T})} + \text{SO}_4^{2-} + 12\text{H}^+ + 10\text{e} = \text{Cu}_2\text{S} + 8\text{H}_2\text{O}$	0,539
$\text{CuO} + \text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{CuS} + 5\text{H}_2\text{O}$	0,481
$2\text{CuO} + \text{SO}_4^{2-} + 12\text{H}^+ + 10\text{e} = \text{Cu}_2\text{S} + 6\text{H}_2\text{O}$	0,525
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^\ddagger + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 7\text{e} = \text{CuS} + 7\text{H}_2\text{O}$	0,462
$2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^\ddagger + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{Cu}_2\text{S} + 10\text{H}_2\text{O}$	0,502
$\text{CuOH} + \text{SO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ + 7\text{e} = \text{CuS} + 5\text{H}_2\text{O}$	0,456
$2\text{CuOH} + \text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{Cu}_2\text{S} + 6\text{H}_2\text{O}$	0,491
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} + 18\text{H}^+ + 14\text{e} = 2\text{CuS} + 9\text{H}_2\text{O}$	0,455
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{Cu}_2\text{S} + 5\text{H}_2\text{O}$	0,489
$[\text{CuSO}_3]^\ddagger + \text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 7\text{e} = \text{CuS} + \text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$	0,475
$2[\text{CuSO}_3]^\ddagger + \text{SO}_4^{2-} + 12\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$	0,524

Стандартную ЭДС реакции взаимодействия меди с сульфат-ионом, сопровождающейся образованием сульфида меди (II),



можно рассчитать по уравнению

$$\begin{aligned} E^\circ_{6.31} &= \varphi^\circ\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^2 - (2/8)\varphi^\circ\text{CuS}/\text{Cu}_2\text{S}^2 - (6/8)\varphi^\circ\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = \\ &= 0,149 - (-0,76)/4 - 3 \cdot 0,337/4 = 0,086 \text{ В.} \end{aligned}$$

Стандартную ЭДС реакции взаимодействия меди с сульфат-ионом, сопровождающейся образованием сульфида

меди (I)



рассчитаем по уравнению

$$\begin{aligned} E^\circ_{6.32} &= \varphi^\circ \text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-} - (2/8)\varphi^\circ \text{Cu}_2\text{S}/\text{Cu}_2\text{S}^{2-} - (6/8)\varphi^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = \\ &= 0,149 - (-0,89)/4 - 3(0,337/4) = 0,119. \end{aligned}$$

С повышением pH термодинамическая возможность сульфидирования меди по реакциям (6.31) и (6.32) резко снижается в соответствии с уравнением

$$E^\circ_{\text{pH}} = E^\circ_{\text{pH}=0} - 0,05914\text{pH} \quad (6.33)$$

и становится равной нулю при $\text{pH}_{6.31} = 1,15$ и $\text{pH}_{6.32} = 2,0$.

При более высоких pH сульфидирование меди, по-видимому, маловероятно.

Таблица 27

Стандартные ЭДС реакций сульфидирования меди сульфат-ионом

Реакции	$E^\circ, \text{В}$
$4\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 14\text{H}_2\text{O} = \text{CuS} + 3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	0,086
$4\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}^+ + 14\text{H}_2\text{O} = \text{CuS} + 3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	-0,069
$4\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CuS} + 3\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{T})}$	-0,114
$4\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{CuS} + 3\text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,088
$7\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 14\text{H}_2\text{O} = \text{CuS} + 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	-0,052
$7\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CuS} + 6\text{CuOH}$	-0,021
$7\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{CuS} + 3\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	-0,014
$5\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 14\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{S} + 3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	0,019
$5\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}^+ + 14\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{S} + 3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$	-0,036
$5\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{S} + 3\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{T})}$	-0,081
$5\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Cu}_2\text{S} + 3\text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,056
$8\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 14\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{S} + 6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	-0,019
$8\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{S} + 6\text{CuOH}$	0,011
$8\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Cu}_2\text{S} + 3\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	0,018

Сульфидирование оксидных соединений меди (II) и меди (I) сульфат-ионом невозможно (табл. 27), так как даже в стандартных условиях ($\text{pH} = 0$) ЭДС соответствующих реакций меньше нуля, а при pH гидратообразования ЭДС еще

значительно уменьшается.

Можно ожидать, что сульфидирование меди сульфат-ионом будет проходить успешнее при образовании Cu_2S , чем при образовании CuS .

Сульфидирование меди ионом HSO_4^- будет протекать аналогично, хотя и при несколько меньших ЭДС.

Таблица 28

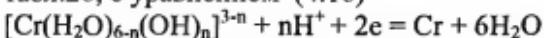
Стандартные ЭДС реакций сульфидирования меди сульфат-ионом в присутствии металлического хрома

Реакции	$E^\circ, \text{В}$
$\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{Cr} + 8\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = \text{CuS} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	1,196
$\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{Cr} + 6\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = \text{CuS} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	1,118
$\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{Cr} + 4\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = \text{CuS} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$	1,042
$\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{Cr} + 2\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = \text{CuS} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$	0,964
$2\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{Cr} + 8\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{S} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	1,239
$2\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{Cr} + 6\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{S} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	1,161
$2\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{Cr} + 4\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{S} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$	1,085
$2\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{Cr} + 2\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{S} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$	1,007
$3\text{Cu}^{2+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 8\text{Cr} + 24\text{H}^+ + 36\text{H}_2\text{O} = 3\text{CuS} + 8[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	1,167
$3\text{Cu}^{2+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 8\text{Cr} + 16\text{H}^+ + 36\text{H}_2\text{O} = 3\text{CuS} + 8[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	1,089
$3\text{Cu}^{2+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 8\text{Cr} + 8\text{H}^+ + 36\text{H}_2\text{O} = 3\text{CuS} + 8[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$	1,013
$3\text{Cu}^{2+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 8\text{Cr} + 36\text{H}_2\text{O} = 3\text{CuS} + 8[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$	0,935
$6\text{Cu}^{2+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 10\text{Cr} + 24\text{H}^+ + 48\text{H}_2\text{O} = 3\text{Cu}_2\text{S} + 10[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	1,176
$6\text{Cu}^{2+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 10\text{Cr} + 16\text{H}^+ + 48\text{H}_2\text{O} = 3\text{Cu}_2\text{S} + 10[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	1,098
$6\text{Cu}^{2+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 10\text{Cr} + 8\text{H}^+ + 48\text{H}_2\text{O} = 3\text{Cu}_2\text{S} + 10[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$	1,022
$6\text{Cu}^{2+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 10\text{Cr} + 48\text{H}_2\text{O} = 3\text{Cu}_2\text{S} + 10[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$	0,944
$\text{Cu}_2\text{S} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{Cr} + 8\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = 2\text{CuS} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	1,136
$\text{Cu}_2\text{S} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{Cr} + 6\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = 2\text{CuS} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	1,058
$\text{Cu}_2\text{S} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{Cr} + 4\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = 2\text{CuS} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$	0,982
$\text{Cu}_2\text{S} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{Cr} + 2\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O} = 2\text{CuS} + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$	0,904

Термодинамическая возможность сульфидирования меди сульфат-ионом по реакциям, приведенным в табл. 27, возрастает при наличии в системе восстановителя. В процессе хроматирования меди таким восстановителем может быть

выделившийся на поверхности меди металлический хром.

Суммирование уравнений реакций, приведенных в табл.26, с уравнением (4.16)



позволяет получить систему уравнений реакций сульфидирования меди сульфат-ионом в присутствии металлического хрома, приведенных в табл.28. Высокие значения стандартных ЭДС этих реакций свидетельствуют о возможности протекания их и в кислых, и в нейтральных растворах.

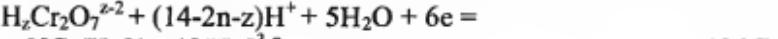
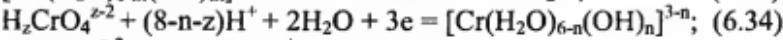
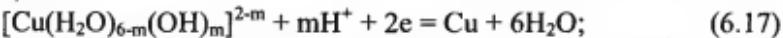
Поскольку сульфидирование меди в процессе хроматирования может ухудшить качество медной электролитической фольги, то хроматирование следует вести таким образом, чтобы избежать образования металлического хрома даже в незначительном количестве.

Образовавшиеся сульфиды меди можно растворить в кислых хроматных растворах.

Взаимодействие хроматных растворов с сульфидами меди

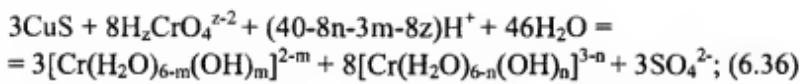
Сульфиды меди – труднорастворимые соединения, для перевода в раствор которых требуется применять окислитель. Таким окислителем могут быть растворимые соединения хрома (VI).

Систему уравнений реакций взаимодействия хроматных растворов с сульфидами меди можно получить, суммируя обобщенные уравнения следующих электродных реакций:

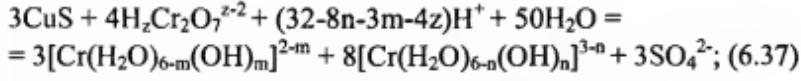


с уравнениями (6.7), (6.8), (6.10).

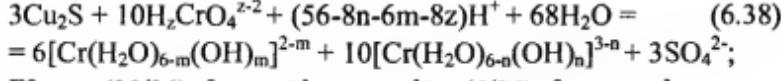
В результате суммирования получим следующие обобщенные уравнения реакций взаимодействия хроматов и дихроматов с сульфидами меди (I) и меди (II):



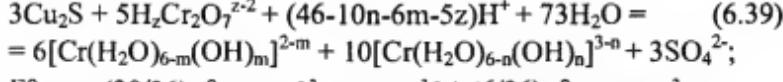
$$E^\circ_{6.36} = (24/30)\varphi^0 \text{H}_2\text{CrO}_4^{z-2}/[\text{Cr}(\text{OH})_n]^{3-n} + (6/30)\varphi^0 \text{CuS}/\text{Cu}_2\text{S}^{2-} - \\ - (24/30)\varphi^0 \text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-} - (6/30)\varphi^0 [\text{Cu}(\text{OH})_m]^{z-m}/\text{Cu};$$



$$E^\circ_{6.37} = (24/30)\varphi^0 \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^{z-2}/[\text{Cr}(\text{OH})_n]^{3-n} + (6/30)\varphi^0 \text{CuS}/\text{Cu}_2\text{S}^{2-} - \\ - (24/30)\varphi^0 \text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-} - (6/30)\varphi^0 [\text{Cu}(\text{OH})_m]^{z-m}/\text{Cu};$$



$$E^\circ_{6.38} = (30/36)\varphi^0 \text{H}_2\text{CrO}_4^{z-2}/[\text{Cr}(\text{OH})_n]^{3-n} + (6/36)\varphi^0 \text{Cu}_2\text{S}/\text{Cu}_2\text{S}^{2-} - \\ - (24/36)\varphi^0 \text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-} - (12/36)\varphi^0 [\text{Cu}(\text{OH})_m]^{z-m}/\text{Cu};$$



$$E^\circ_{6.39} = (30/36)\varphi^0 \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^{z-2}/[\text{Cr}(\text{OH})_n]^{3-n} + (6/36)\varphi^0 \text{Cu}_2\text{S}/\text{Cu}_2\text{S}^{2-} - \\ - (24/36)\varphi^0 \text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-} - (12/36)\varphi^0 [\text{Cu}(\text{OH})_m]^{z-m}/\text{Cu}.$$

Результаты расчета стандартных ЭДС некоторых реакций приведены в табл. 29.

Высокие значения ЭДС реакций взаимодействия хромат- и дихромат-ионов сульфидами меди (II) и меди (I), сопровождающихся переводом меди в раствор в виде иона Cu^{2+} , свидетельствуют об их высокой термодинамической вероятности не только в стандартных условиях, но и при высоких pH. Растворение сульфидов меди (II) и меди (I) может сопровождаться образованием гидроксида хрома (III) и гидроксида меди (II).

Зависимость ЭДС от pH раствора выражает уравнение

$$E^\circ_{\text{pH}} = E^\circ_{\text{pH}=0} - kpH, \quad (6.40)$$

где для реакции (6.36)

$$k_{6.36} = (40 - 8n - 3m - 8z) \cdot (0,05914/30);$$

для реакции (6.37)

$$k_{6.37} = (32 - 8n - 3m - 4z)(0,05914/30);$$

для реакции (6.38)

$$k_{6.38} = (56 - 8n - 6m - 8z)(0,05914/36);$$

для реакции (6.39)

$$k_{6.39} = (46 - 10n - 6m - 5z)(0,05914/36).$$

Таблица 29

Стандартные ЭДС реакций взаимодействия хроматных растворов с сульфидами меди

Реакции	$E^\circ, В$
$3\text{CuS} + 8\text{CrO}_4^{2-} + 40\text{H}^+ = 3\text{Cu}^{2+} + 8\text{Cr} + 3\text{SO}_4^{2-} + 20\text{H}_2\text{O}$	1,054
$3\text{CuS} + 8\text{HCrO}_4\text{I} + 32\text{H}^+ = 3\text{Cu}^{2+} + 8\text{Cr} + 3\text{SO}_4^{2-} + 20\text{H}_2\text{O}$	0,926
$3\text{CuS} + 8\text{H}_2\text{CrO}_4 + 24\text{H}^+ = 3\text{Cu}^{2+} + 8\text{Cr} + 3\text{SO}_4^{2-} + 20\text{H}_2\text{O}$	0,911
$3\text{CuS} + 4\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 32\text{H}^+ = 3\text{Cu}^{2+} + 8\text{Cr} + 3\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}_2\text{O}$	0,910
$3\text{CuS} + 4\text{HCr}_2\text{O}_7\text{I} + 28\text{H}^+ = 3\text{Cu}^{2+} + 8\text{Cr} + 3\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}_2\text{O}$	0,893
$3\text{Cu}_2\text{S} + 10\text{CrO}_4^{2-} + 56\text{H}^+ = 6\text{Cu}^{2+} + 10\text{Cr} + 3\text{SO}_4^{2-} + 28\text{H}_2\text{O}$	1,045
$3\text{Cu}_2\text{S} + 10\text{HCrO}_4\text{I} + 46\text{H}^+ = 6\text{Cu}^{2+} + 10\text{Cr} + 3\text{SO}_4^{2-} + 28\text{H}_2\text{O}$	0,917
$3\text{Cu}_2\text{S} + 10\text{H}_2\text{CrO}_4 + 36\text{H}^+ = 6\text{Cu}^{2+} + 10\text{Cr} + 3\text{SO}_4^{2-} + 28\text{H}_2\text{O}$	0,902
$3\text{Cu}_2\text{S} + 5\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 46\text{H}^+ = 6\text{Cu}^{2+} + 10\text{Cr} + 3\text{SO}_4^{2-} + 23\text{H}_2\text{O}$	0,901
$3\text{Cu}_2\text{S} + 5\text{HCr}_2\text{O}_7\text{I} + 41\text{H}^+ = 6\text{Cu}^{2+} + 10\text{Cr} + 3\text{SO}_4^{2-} + 23\text{H}_2\text{O}$	0,884
$3\text{CuS} + 8\text{CrO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 10\text{H}_2\text{O} = 3\text{Cu}(\text{OH})_2 + 8\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{SO}_4^{2-}$	0,754
$3\text{CuS} + 8\text{HCrO}_4\text{I} + 2\text{H}^+ + 10\text{H}_2\text{O} = 3\text{Cu}(\text{OH})_2 + 8\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{SO}_4^{2-}$	0,626
$3\text{CuS} + 8\text{H}_2\text{CrO}_4 + 10\text{H}_2\text{O} = 3\text{Cu}(\text{OH})_2 + 8\text{Cr}(\text{OH})_3 + 6\text{H}^+ + 3\text{SO}_4^{2-}$	0,611
$3\text{CuS} + 4\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}^+ + 14\text{H}_2\text{O} = 3\text{Cu}(\text{OH})_2 + 8\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{SO}_4^{2-}$	0,610
$3\text{CuS} + 4\text{HCr}_2\text{O}_7\text{I} + 14\text{H}_2\text{O} = 3\text{Cu}(\text{OH})_2 + 8\text{Cr}(\text{OH})_3 + 2\text{H}^+ + 3\text{SO}_4^{2-}$	0,593
$3\text{Cu}_2\text{S} + 10\text{CrO}_4^{2-} + 14\text{H}^+ + 14\text{H}_2\text{O} = 6\text{Cu}(\text{OH})_2 + 10\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{SO}_4^{2-}$	0,705
$3\text{Cu}_2\text{S} + 10\text{HCrO}_4\text{I} + 4\text{H}^+ + 14\text{H}_2\text{O} = 6\text{Cu}(\text{OH})_2 + 10\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{SO}_4^{2-}$	0,577
$3\text{Cu}_2\text{S} + 10\text{H}_2\text{CrO}_4 + 14\text{H}_2\text{O} = 6\text{Cu}(\text{OH})_2 + 10\text{Cr}(\text{OH})_3 + 6\text{H}^+ + 3\text{SO}_4^{2-}$	0,562
$3\text{Cu}_2\text{S} + 5\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 4\text{H}^+ + 19\text{H}_2\text{O} = 6\text{Cu}(\text{OH})_2 + 10\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{SO}_4^{2-}$	0,561
$3\text{Cu}_2\text{S} + 5\text{HCr}_2\text{O}_7\text{I} + 19\text{H}_2\text{O} = 6\text{Cu}(\text{OH})_2 + 10\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ + 3\text{SO}_4^{2-}$	0,544

Результаты расчетов термодинамической возможности реакций растворения сульфидов меди в хроматных растворах при различных pH свидетельствуют о высокой вероятности

растворения сульфидов меди как в кислой, так и в нейтральной среде. Следовательно, соединения хрома (VI) могут быть использованы для предотвращения осаждения сульфидов меди, а также и для их удаления с поверхности меди, если они образовались.

Глава 7

ФОРМИРОВАНИЕ АНТИКОРРОЗИОННОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ В ХРОМАТНЫХ РАСТВОРАХ

Влияние исходных реагирующих веществ на равновесие в системе Cr (VI) – Cu

При контакте медной поверхности с хроматным раствором в первую очередь происходит растворение поверхностного слоя соединениями хрома (VI). При этом хром (VI), окисляя медь, восстанавливается до хрома меньшей степени окисления, преимущественно до хрома (III).

Преимущественное образование химических соединений хрома (III) обусловлено термодинамически. ЭДС (а, следовательно, и убыль энергии Гиббса) реакций взаимодействия меди с соединениями хрома (VI) ($H_2CrO_4^{z-2}$, $H_2Cr_2O_7^{z-2}$) имеет наибольшее значение при образовании растворимых и нерастворимых соединений хрома (III): $E^\circ = (0,4 \div 1,1)$ В (см. табл. 13, 14, 15). ЭДС реакций, сопровождающихся образованием соединений хрома (II), а тем более металлического хрома значительно меньше. Например, $E^\circ_{Cr(VI)/Cr} = (0 \div 0,22)$ В (см. табл. 21).

Образовавшиеся в начале процесса соединения хрома (II) в дальнейшем взаимодействуют с хроматными растворами и окисляются избытком растворенных соединений хрома (VI) до соединений хрома (III) с большой термодинамической вероятностью: $E^\circ_{Cr(II)/Cr(III)} = (0,8 \div 2,3)$ В (см. табл. 12).

Металлический хром в хроматных растворах без катодной поляризации устойчиво существовать не может, так как неизбежно окисляется растворенными соединениями хрома (VI) до соединений хрома (II) [$E^\circ_{Cr/Cr(II)} = (1 \div 0,2)$ В (см. табл. 9)] и хрома (III) [$E^\circ_{Cr/Cr(III)} = (1,6 \div 2,2)$ В (см. табл. 10 и 11)].

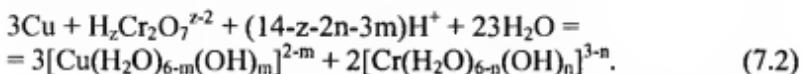
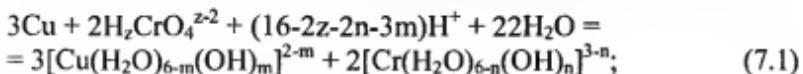
Растворенные соединения меди (II) и меди (I), образовавшиеся в ходе взаимодействия хроматного раствора с медью, также с большой термодинамической вероятностью способны окислять металлический хром и соединения хрома (II) до растворимых и нерастворимых соединений хро-

ма (III). Так, ЭДС окисления соединениями меди хрома (0) до хрома (III) имеет величину $E^\circ_{Cr/Cr(III)} = (0,6 \pm 1,3)$ В (см. табл. 18), а окисление хрома (II) до хрома (III) – $E^\circ_{Cr(II)/Cr(III)} = (0,05 \pm 1,64)$ В (см. табл. 19).

В окислительной среде хроматного раствора наиболее устойчивы соединения меди (II), так как растворимые и нерастворимые соединения меди (I) окисляются до аналогичных соединений меди (II) (см. табл. 17).

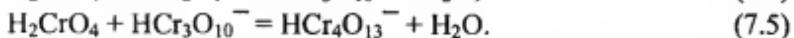
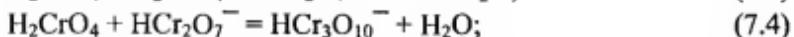
Таким образом, в системе хроматные растворы – медь наиболее термодинамически устойчивыми являются соединения хрома (VI), хрома (III) и меди (II).

Растворение меди в хроматном растворе описывают следующие обобщенные уравнения реакций (4.36) и (4.39):



Из анализа, проведенного в главе 3, следует, что H_2CrO_4 может быть превалирующей формой хрома (VI) только при $pH < 1$ (см. рис. 9), а $HCr_2O_7^-$ только при $pH < 2$ (см. рис. 8). В области $pH = 2 \div 6,5$ превалирует $HCrO_4^-$ (см. рис. 9), а $Cr_2O_7^{2-}$ может превалировать при $pH > 3$ (см. рис. 8), CrO_4^{2-} становится единственной формой хрома (VI) в хроматном растворе при $pH > 7,5$ (см. рис. 9 и 11).

Следовательно, в кислых растворах (в области $pH < 2$) могут присутствовать две основные формы хрома (VI) – H_2CrO_4 и $HCr_2O_7^-$. В сильнокислых средах ($pH < 0$) возможно образование тримера и даже тетрамера хрома (VI). Реакции полимеризации соединений хрома (VI) выражаются при этом уравнениями



В [15], исходя из электропроводности водных растворов CrO_3 , показано, что при $55^\circ C$ в области концентраций

ниже 0,25 М могут присутствовать мономерная и димерная формы хрома (VI), а в области концентраций 0,25÷2,5 М CrO_3 преимущественной формой хрома (VI) в растворе становится тример $\text{HCr}_3\text{O}_{10}^-$. Тетрамера при концентрации $\text{CrO}_3 < 2,5$ М в растворе не обнаружено.

Так как для хроматирования меди высокая концентрация CrO_3 в растворе не требуется, то можно считать, что в растворах хроматирования присутствуют две основные формы хрома (VI): H_2CrO_4 и HCr_2O_7^- .

Наиболее вероятная область pH в растворах хроматирования, в которой могут сосуществовать мономер HCrO_4^- и димер $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, – от 2 до 6,5. При общей концентрации хроматного раствора $2,5 \cdot 10^{-2}$ М (2,5 г/л CrO_3) концентрации HCrO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ близки (см. рис. 10). В более разбавленном растворе HCrO_4^- превалирует. Так как при хроматировании применяют значительно более крепкие растворы, то в них превалирует димер $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. При $\text{pH} > 7$ полимеризация мономера не происходит.

Термодинамическая возможность протекания реакций (7.1) и (7.2) весьма велика (см. табл. 13 и 14), но гидролиз катиона Cr^{3+} существенно снижает ЭДС реакции (рис. 18).

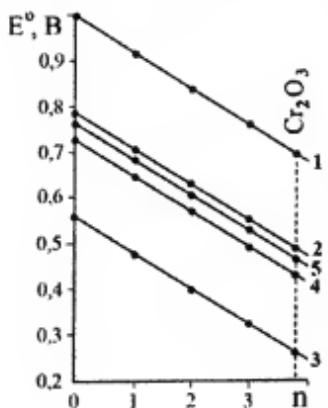
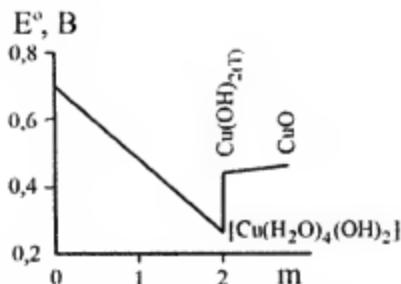


Рис. 18. Влияние гидролиза на ЭДС реакции взаимодействия с медью при различных продуктах окисления меди:

Гидролиз Cu^{2+} также снижает ЭДС реакции (рис. 19).

Рис. 19. Влияние гидролиза продуктов окисления меди на ЭДС реакции взаимодействия $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ с медью с образованием оксида хрома (III) Cr_2O_3



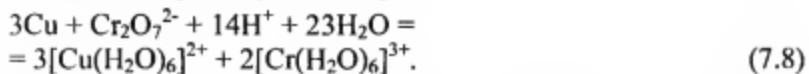
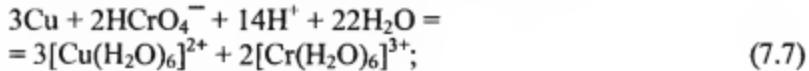
Зависимость ЭДС реакций взаимодействия соединений хрома (VI) с медью от степени гидролиза продуктов реакции выражает уравнение

$$E^\circ = E^\circ_{n=m=0} - an - bm, \quad (7.6)$$

где $a = 0,0777$, $b = 0,217$,

n – число лигандов OH^- в координационной сфере Cr^{3+} ,
 m – то же в сфере Cu^{2+} ,

$E^\circ_{n=m=0}$ – стандартная величина ЭДС реакций



Для HCrO_4^- $E^\circ_{n=m=0} = 1,012$ В, для $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ $E^\circ_{n=m=0} = 0,996$ В.

Дегидратация гидроксида хрома (III) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ в процессе сушки до оксида хрома (III) Cr_2O_3 обусловливает дальнейшее снижение ЭДС реакции растворения меди в хроматном растворе (см. рис. 18). Для Cr_2O_3 уравнение (7.6) справедливо, если считать, что $n = 3,8$. Напротив, дегидратация гидроксида меди (II) обусловливает некоторое увеличение ЭДС реакции растворения меди (см. рис. 19).

Рассмотрим влияние концентрации реагирующих веществ на равновесие реакций (7.1) и (7.2). Для этого выразим ЭДС реакций в виде функции концентраций реагентов и продуктов реакции.

$$E_{7.1} = E^\circ_{7.1} + (2,3\text{RT}/6\text{F})[2\lg a_{\text{H}_2\text{CrO}_4^{z-2}} + (16-2n-3m-2z)\lg a_{\text{H}^+} - 2\lg a_{[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{OH})_n]^{1-n}} - 3\lg a_{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{6-m}(\text{OH})_m]^{2-m}}]; \quad (7.9)$$

$$E_{7,2} = E^{\circ}_{7,2} + (2,3RT/6F)[2\lg aH_2Cr_2O_7^{z=2} + (14-2n-3m-z)\lg aH^+ - 2\lg a[Cr(H_2O)_{6-n}(OH)_n]^{3-n} - 3\lg a[Cu(H_2O)_{6-m}(OH)_m]^{2-m}]; \quad (7.10)$$

Стандартные ЭДС реакций (7.1) и (7.2) приведены в табл. 13 и 14, а также на рис. 18.

В условиях равновесия $E_{7,1} = 0$ и $E_{7,2} = 0$. Решаем уравнения (7.9) и (7.10) относительно отношения концентраций соединений хрома (VI) и хрома (III):

$$\begin{aligned} \lg(aH_2Cr_2O_7^{z=2}/aCr(III)) = \\ = - E_{7,1} \cdot 6/(0,05914 \cdot 2) + (8-n-1,5m-z)pH + 1,5\lg aCu(II); \end{aligned} \quad (7.11)$$

$$\begin{aligned} \lg(aH_2Cr_2O_7^{z=2}/[aCr(III)]^2) = \\ = - E_{7,2} \cdot 6/(0,05914) + (14-2n-3m-z)pH + 3\lg aCu(II). \end{aligned} \quad (7.12)$$

Принимаем для реакции (7.1): $n = 0$; $m = 0$; $z = 1$; $E^{\circ}_{7,1} = 1,012$ В; $aCu(II) = 0,1$ М. Тогда уравнение (7.11) преобразуется к виду:

$$\lg(aHCrO_4^-/aCr^{3+}) = - 0,52,84 + 7pH. \quad (7.13)$$

Соизмеримые концентрации исходного реагента $HCrO_4^-$ и продукта реакции Cr^{3+} могут быть при $\lg(aHCrO_4^-/aCr^{3+}) \approx 0$. Это возможно при $pH = 52,84/7 = 7,55$.

Следовательно, концентрация хрома (VI) в хроматном растворе может влиять на содержание в нем продуктов реакции только в области $pH = 7,5$. В более кислом растворе концентрация хрома (VI) в растворе не влияет на концентрацию хрома (III), так как, например, при $pH = 3$ $\lg(aHCrO_4^-/aCr^{3+}) = - 31,84$.

Аналогичные результаты получаются, если расчетвести при других значениях n , m , z и $aCu(II)$.

Принимая для реакции (7.2) $n = 0$; $m = 0$; $z = 0$; $E^{\circ}_{7,2} = 0,996$ В; $aCu(II) = 0,1$ М, получим выражение

$$\lg(aH_2Cr_2O_7^{z=2}/(aCr^{3+})^2) = - 104,05 + 14pH. \quad (7.14)$$

$\lg(aH_2Cr_2O_7^{z=2}/(aCr^{3+})^2) \approx 0$ при $pH = 7,43$.

Примерно такие же результаты получим и при других значениях n , m , z , $aCu(II)$.

Таким образом, при pH ниже 5 концентрация хроматного раствора по хрому (VI) не влияет на равновесную концентрацию в растворе растворимых соединений хрома (III).

Принимаемое в практике хромирования соотношение ($\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$) в хроматном растворе не имеет термодинамического обоснования, но может иметь значение как кинетический фактор. В кислых и слабокислых растворах pH на соотношение концентраций Cr(VI) и Cr(III) не влияет.

Определение оптимального pH хроматного раствора

Если концентрация ионов водорода как исходного реагирующего вещества практически не влияет на равновесие реакции ввиду ее необратимости, то pH хроматного раствора как среды, в которой образуются и формируются продукты реакции, имеет большое значение.

В кислом растворе ($\text{pH} = 0$) в ходе взаимодействия меди с хроматным раствором термодинамически предпочтительнее образование растворимых продуктов реакции (Cu^{2+} и Cr^{3+}), чем нерастворимых (см. рис. 18 и 19). Однако, в слабокислом растворе ($\text{pH} > 0$) при определенном pH в поверхностном слое раствора возможно протекание гидролитических процессов, сопровождающихся выпадением на поверхности меди рыхлых сильно гидратированных осадков малорастворимых гидроксидов хрома (III), меди (II) и других присутствующих в растворе металлов.

В главе 5 рассмотрены реакции и условия гидролиза соединений хрома (III). Показано, что гидратообразование в растворе хрома (III) зависит от ионной силы раствора и в разбавленном растворе начинается при $\text{pH} = 4$, что на 1,5 единицы pH меньше, чем начало гидратообразования меди (II), и на 2,5 единицы меньше, чем начало гидратообразования хрома (II).

Повышение температуры снижает pH начала гидратообразования всех металлов и обуславливает полимеризацию растворимых соединений хрома (III).

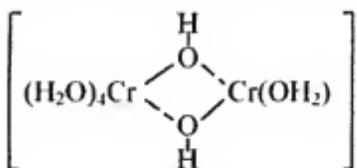
Реакции взаимодействия меди с хромовым раствором (7.1) и (7.2) происходят с участием ионов водорода, поэтому снижение pH хромового раствора создает благоприятные условия для растворения меди и образования соединений хрома

(III).. Однако, в ходе взаимодействия в слое раствора, непосредственно прилегающем к поверхности меди, возникает дефицит ионов водорода и pH в нем несколько выше, чем в объеме раствора. Это создает условия для преимущественного гидролиза ионов Cr^{3+} в слое раствора на поверхности меди.

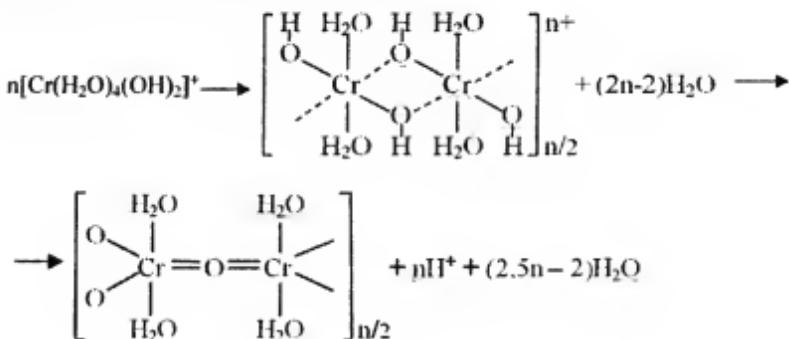
Гидролиз катионов металлов в какой-то мере компенсирует дефицит ионов водорода в поверхностном слое раствора и поддерживает реакцию растворения меди и образования соединений хрома (III).

Растворимые гидроксокомплексы хрома (III) вступают в реакцию оляции, что приводит к полимеризации их и образованию ди- и полиядерных комплексных соединений с ол-связями.

Реакции оляции происходят при меньших pH, чем гидратообразование. Например, димеризация гидроксокомплексов $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ происходит при $\text{pH} = 2 \div 2,5$ [16]. При этом образуются растворимые димерные соединения



Повышение температуры и pH обуславливает дальнейшую полимеризацию с образованием нерастворимых многоядерных соединений типа [17]



где n - степень полимеризации, т.е. число атомов хрома в молекуле или ионе образующегося соединения.

Оловые соединения – промежуточные при формировании твердой фазы. С повышением pH они превращаются в полимерные оксосоединения.

При гидролизе и полимеризации происходит уплотнение осадка и формирование гидратированного гидроксида хрома (III), плотного и довольно инертного вещества, медленно растворяющегося в хроматном растворе [17]. При низкой температуре ($25 \div 30$) °C пленка получается более толстой, рыхлой и более длительное время может находиться в жидким состоянии. Подвод реагентов к поверхности меди и отвод продуктов реакции от нее относительно свободен, и реакция восстановления хрома (VI) до хрома (III) протекает с большой скоростью. В пленке содержится много катионов хрома (III) для формирования осадка.

С повышением температуры электролита до $45 \div 55$ °C (в поверхностном слое температура несколько выше, чем в окружающем растворе) скорость коагуляции и формирование твердофазной пленки возрастает, доступ веществ (Cr_{VI} , SO_4^{2-} и др.) к поверхности и отвод продуктов реакции (Cr_{III} , Cu^{2+} и др.) затрудняется, происходит торможение реакции, количество хрома (III) в поверхностном слое уменьшается, пленка получается тонкой, плотной, труднорастворимой.

Таким образом, повышение температуры способствует снижению pH начала гидратообразования (в растворе, содержащем 33 г/л $\text{Cr}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$, при 55 °C начало гидратообразования наблюдалось при $\text{pH}_r = 3,0 \div 3,1$ [17]) и формирования на поверхности меди полимерной пленки гидроксида хрома (III), которая при сушке становится плотной, пластичной и обеспечивает поверхности меди антикоррозионные свойства. Тем самым создаются условия преимущественного осаждения гидроксосоединений хрома (III) по сравнению с гидроксидом меди (II).

С другой стороны, для образования достаточно толстой и плотной гидрокспленки необходимо достаточное количе-

ство ионов хрома (III), хотя бы в прилегающем к поверхности меди слое раствора. Для этого коллоидная пленка какое-то время должна быть проницаемой для ионов хрома (VI) и меди (II). С этой позиции чрезмерное повышение температуры может ухудшить процесс хроматирования меди. Но снижение температуры увеличивает pH начала гидратообразования и формирования полимерной пленки.

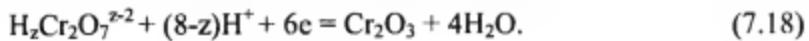
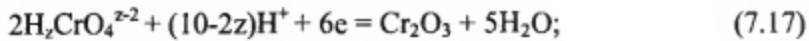
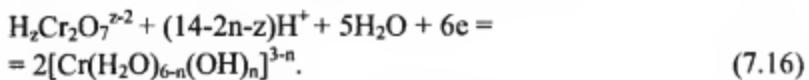
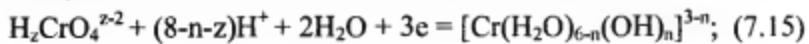
В [12] указано, что при температуре ≤ 40 °С сульфато-комpleксы хрома (III) неустойчивы и распадаются. Дальнейшее нагревание раствора способствует комплексообразованию и, как следствие этого, полимеризации гидролизованных комплексных соединений хрома (III). Поэтому оптимальная температура хроматного раствора в процессе хроматирования меди должна быть близка к 40 °С. Оптимальным pH раствора при этом следует считать 3÷4.

Закономерности электрохроматирования меди

Электрохроматирование применяют для интенсификации процесса восстановления гидрохромат- и дихромат-ионов и наращивания более толстого и плотного защитного слоя.

При электрохроматировании роль меди как восстановителя растворенных соединений хрома (VI) уменьшается и при значительной поляризации может быть совсем исключена.

Окислительные свойства хроматного (дихроматного) раствора при электрохроматировании реализуются в ходе следующих обобщенных электродных реакций:



Стандартные потенциалы электродных реакций (7.15) - (7.18) приведены в табл. 30.

Таблица 30

Стандартные потенциалы электродных реакций восстановления соединений хрома (VI) до хрома (III)

Электродные реакции	$\varphi^\circ, \text{В}$
$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	1,477 [21]
$\text{CrO}_4^{2-} + 7\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	1,398
$\text{CrO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+}$	1,322
$\text{CrO}_4^{2-} + 5\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$	1,244
$\text{HCrO}_4^{\text{I}} + 7\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	1,349
$\text{HCrO}_4^{\text{I}} + 6\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	1,270
$\text{HCrO}_4^{\text{I}} + 5\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+}$	1,194
$\text{HCrO}_4^{\text{I}} + 4\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$	1,116
$\text{H}_2\text{CrO}_4 + 6\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	1,334
$\text{H}_2\text{CrO}_4 + 5\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	1,255
$\text{H}_2\text{CrO}_4 + 4\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+}$	1,179
$\text{H}_2\text{CrO}_4 + 3\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$	1,101
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	1,333 [6]
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 12\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	1,254
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 10\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+}$	1,178
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$	1,100
$\text{HCr}_2\text{O}_7^{\text{I}} + 13\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	1,316
$\text{HCr}_2\text{O}_7^{\text{I}} + 11\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	1,237
$\text{HCr}_2\text{O}_7^{\text{I}} + 9\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+}$	1,161
$\text{HCr}_2\text{O}_7^{\text{I}} + 7\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$	1,083
$2\text{CrO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$	1,182
$2\text{HCrO}_4^{\text{I}} + 8\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$	1,054
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,038
$\text{HCr}_2\text{O}_7^{\text{I}} + 7\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,021

Потенциал электродной реакции (7.15) можно выразить в виде функции pH и концентрации реагирующих веществ:

$$\begin{aligned}
 \varphi_{\text{H}_2\text{CrO}_4^{2-}/[\text{Cr}(\text{OH})_n]^{3-n}} &= \varphi^\circ_{\text{H}_2\text{CrO}_4^{2-}/[\text{Cr}(\text{OH})_n]^{3-n}} + \\
 &+ (2,3\text{RT}/3\text{F})[\lg a_{\text{H}_2\text{CrO}_4^{2-}} + (8-n-z)\lg a_{\text{H}^+} - \lg a_{[\text{Cr}(\text{OH})_n]^{3-n}}] = \\
 &= \varphi^\circ_{\text{H}_2\text{CrO}_4^{2-}/[\text{Cr}(\text{OH})_n]^{3-n}} - k_{7,19}\text{pH} + \\
 &+ (0,05914/3)\lg [a_{\text{H}_2\text{CrO}_4^{2-}}/(a_{[\text{Cr}(\text{OH})_n]^{3-n}})^2], \tag{7.19}
 \end{aligned}$$

где $k_{7,19} = (8-n-z) \cdot 0,05914/3$.

Потенциал электродной реакции (7.16) также можно выразить в виде функции pH уравнением

$$\begin{aligned} \varphi_{H_2Cr_2O_7^{2-}/[Cr(OH)_n]^{3-n}} &= \varphi^0_{H_2Cr_2O_7^{2-}/[Cr(OH)_n]^{3-n}} + \\ &+ (2,3RT/6F)[\lg a_{H_2Cr_2O_7^{2-}} + (14-2n-z)\lg aH^+ - 2\lg a_{[Cr(OH)_n]^{3-n}}] = \\ &= \varphi^0_{H_2Cr_2O_7^{2-}/[Cr(OH)_n]^{3-n}} + (0,05914/6)\lg [a_{H_2Cr_2O_7^{2-}}/(a_{[Cr(OH)_n]^{3-n}})^2] - \\ &- k_{7,20}pH, \end{aligned} \quad (7.20)$$

где $k_{7,20} = (14-2n-z) \cdot 0,05914/6$.

Результаты расчета зависимости электродного потенциала от pH представлены на рис. 20 и 21.

Рис. 20. Зависимость от pH потенциала электродной реакции восстановления $HCrO_4^-$ до $[Cr(H_2O)_{6-n}(OH)_n]^{3-n}$ (цифры на линиях — величины n)

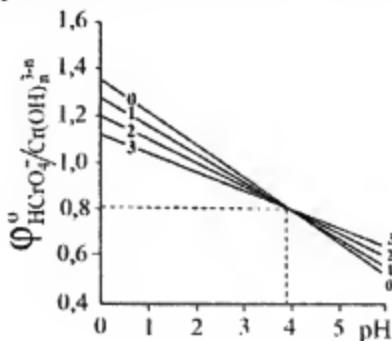
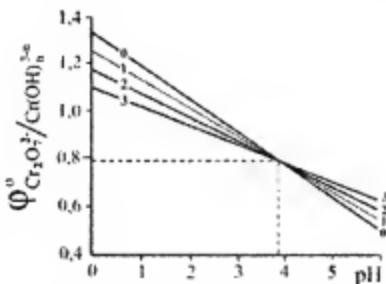


Рис. 21. Зависимость от pH потенциала электродной реакции восстановления $Cr_2O_7^{2-}$ до $[Cr(H_2O)_{6-n}(OH)_n]^{3-n}$ (цифры на линиях — величины n)



В кислом растворе (pH = 0) восстановление на катоде соединений хрома (VI) более предпочтительно до растворимой и негидролизованной формы хрома (III). По мере повышения pH раствора электродный потенциал реакции восстановления соединений хрома (VI) снижается и при pH = 3,9

образование растворимых и нерастворимых форм хрома (III) становится равновероятным. В более щелочной среде предпочтительнее осаждение гидроксида хрома (III).

Образующиеся на медном катоде растворимые и нерастворимые соединения хрома (III) могут восстанавливаться. Потенциалы электродных реакций восстановления соединений хрома (III) до металла или до соединений хрома (II) (табл. 31) значительно отрицательнее, чем потенциалы электродных реакций восстановления соединений хрома (VI) до соединений хрома (III) (см. табл. 31 и рис. 20, 21). Это делает возможным процесс катодного электрохроматирования меди.

Таблица 31

Стандартный потенциал электродных реакций восстановления соединений хрома (III) до хрома (II)

Электродные реакции	ц°, В
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{e} = \text{Cr} + 6\text{H}_2\text{O}$	-0,744
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + \text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Cr} + 6\text{H}_2\text{O}$	-0,666
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+} + 2\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Cr} + 6\text{H}_2\text{O}$	-0,590
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] + 3\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Cr} + 6\text{H}_2\text{O}$	-0,512
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 1\text{e} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	-0,408 [6]
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + \text{H}^+ + 1\text{e} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	-0,172
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+} + 2\text{H}^+ + 1\text{e} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	0,056
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] + 3\text{H}^+ + 1\text{e} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	0,290
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + 1\text{e} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{+}$	-0,562
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+} + \text{H}^+ + 1\text{e} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{+}$	-0,334
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] + 2\text{H}^+ + 1\text{e} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{+}$	-0,100
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+} + 1\text{e} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$	-0,610
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] + \text{H}^+ + 1\text{e} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$	-0,376
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{e} = \text{Cr} + 6\text{H}_2\text{O}$	-0,913 [6]
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{+} + \text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Cr} + 6\text{H}_2\text{O}$	-0,718
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Cr} + 6\text{H}_2\text{O}$	-0,580

Образование гидроксида хрома (III) при $\text{pH} = 4$ будет происходить при катодном потенциале около + 0,8 В, тогда как восстановление гидроксида хрома (III) до гидроксида хрома (II) будет происходить при катодном потенциале

- (0,41÷0,61) В, а до металлического хрома – при потенциале - 1,22 В. Такая большая разница в электродных потенциалах обеспечивает устойчивое протекание процесса образования слоя гидроксида хрома (III) при $\phi_k \leq 0,8$ В.

Однако следует учитывать, что электродный потенциал реакции восстановления соединений хрома (VI) до хрома (II) положительнее, чем для реакции восстановления их до хрома (III) (табл. 32).

Таблица 32

Стандартные потенциалы электродных реакций восстановления соединений хрома (VI) до хрома (II)

Электродные реакции	η° , В
$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 1\text{e} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	2,011
$\text{CrO}_4^{2-} + 7\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 1\text{e} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$	1,816
$\text{CrO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 1\text{e} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$	1,678
$\text{HCrO}_4^{\text{I}} + 7\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 1\text{e} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	1,820
$\text{HCrO}_4^{\text{I}} + 6\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 1\text{e} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$	1,6624
$\text{HCrO}_4^{\text{I}} + 5\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 1\text{e} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$	1,486
$\text{H}_2\text{CrO}_4 + 6\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 1\text{e} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	1,797
$\text{H}_2\text{CrO}_4 + 5\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 1\text{e} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$	1,602
$\text{H}_2\text{CrO}_4 + 4\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 1\text{e} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$	1,464
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	1,796
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 12\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$	1,600
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 10\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$	1,462
$\text{HCr}_2\text{O}_7^{\text{I}} + 13\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	1,770
$\text{HCr}_2\text{O}_7^{\text{I}} + 11\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$	1,575
$\text{HCr}_2\text{O}_7^{\text{I}} + 9\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$	1,437

При $\text{pH} = 4$ образование соединений хрома (II) должно происходить при катодном потенциале (0,9÷1,0) В. Следовательно, при $\phi_k < 0,8$ В вероятность образования растворимых соединений хрома (II) весьма велика. Как было показано в главе 4 (табл. 12), растворимые соединения хрома (II) легко окисляются избытком растворимых соединений хрома (VI) до растворимых и нерастворимых соединений хрома (III).

Электрохимический процесс восстановления хрома (VI) до хрома (III) практически безактивационный [18], но кристаллизация гидроксида хрома (III), по-видимому, происходит медленно, чем и объясняется большое катодное перенапряжение реакции (0,2÷0,8) В [18]). Осаждение гидроксида хрома (III) осуществляют в интервале катодных потенциалов 0,0÷0,6 В.

В работе [19] показано, что соединения хрома (VI) в хроматном растворе без добавок посторонних анионов восстанавливаются только на графитовом и золотом электродах, на которых отсутствуют нерастворимые оксидные пленки. Лиганды, способствующие процессу оляции и образованию полимерной пленки, играют роль катализаторов. Комплексообразование катионов $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (см. главу 5) способствует оляции, а полидентатные лиганда типа SO_4^{2-} способствуют полимеризации и кристаллизации гидроксида хрома (III) и гидратированного оксида хрома (III). Видимо, поэтому для ускорения электрохимического осаждения хрома (III) в электролите вводят некоторое количество серной кислоты. Добавки ПАВ (см. например [20]) улучшают отвод выделяющегося водорода и улучшают кинетику процесса.

Поскольку реакция восстановления соединений хрома (VI) до хрома (III) сопровождается поглощением ионов водорода, а также происходит побочный процесс выделения водорода, то в слое раствора, прилегающем к поверхности катода, и в пленке гидроксида хрома (III) pH несколько выше, чем в окружающем растворе.

Электрохимическое хроматирование – более интенсивный процесс, чем химическое хроматирование, поэтому его можно проводить в более кислом хроматном растворе.

Катодная поляризация меди при электрохроматировании не исключает возможность протекания химических реакций, рассмотренных для химического хроматирования.

Задачи операций промывки и сушки

Осадок гидроксида хрома (III), постепенно накапливаясь, экранирует поверхность металлической меди и препятствует протеканию реакции восстановления растворенных соединений хрома (II) металлической медью или катодным током. При образовании достаточно толстого и плотного слоя гидроксида хрома (III) проникновение к поверхности меди окислителей (растворенных соединений хрома (III), кислорода воздуха и т.п.) прекращается, что обуславливает завершение процесса хроматирования меди.

Дальнейшее формирование антакоррозионного покрытия производится путем отмыки реагентов из образовавшегося осадка, дегидратации гидроксида хрома (III) с последующим превращением его в тонкую, но плотную пленку оксида хрома (III), покрывающую поверхность меди и обеспечивающую ее антакоррозионную стойкость.

В ходе хроматирования в раствор переходят растворимые соединения меди. В слабокислой среде это могут быть дихроматы меди CuCr_2O_7 , гидроксодихроматы меди $[\text{CuOH}]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]\text{Cr}_2\text{O}_7$ и соли других кислот, которые могут присутствовать в растворе (например, CuCl_2 , $[\text{CuOH}]\text{Cl}$, CuSO_4 , $[\text{Cu}(\text{OH})_2]\text{SO}_4$, $\text{Cu}(\text{HSO}_4)_2$ и т. п.). Если процесс ведется при $\text{pH} < 5$, то возможно образование мало растворимого хромата меди CuCrO_4 (см. рис. 9, 11). Кроме того, может произойти осаждение гидроксида меди (II) (см. рис. 4).

Осаждение совместно с гидроксидом хрома (III) мало растворимых соединений меди (II) должно ухудшить качество антакоррозионного покрытия, так как образовавшийся при сушке оксид меди (II) CuO не обладает такими же, как у Cr_2O_3 , антакоррозионными свойствами и приведет к почернению поверхности фольги.

Чтобы облегчить задачу промывки и воспрепятствовать осаждению мало растворимых соединений меди, хроматирований следует вести при pH не выше 5. Промывку осадка на поверхности фольги также следует вести подкисленным рас-

твором ($\text{pH} < 5$), чтобы обеспечить максимальную отмытку меди. Температуру промывной воды следует поддерживать не выше 40°C , чтобы сохранить рыхлость покрытия и обеспечить эффективную отмытку примесей.

Поскольку операции, предшествующие собственно процессу хроматирования, ведутся с применением серной кислоты, да и в ходе хроматирования возможно ее использование, то при недостаточной отмытке ее с поверхности медной фольги может образоваться на хроматируемой поверхности смешанный осадок гидроксида и сульфата хрома (III).

Сульфат хрома (III) в нейтральной среде постепенно превращается в оксид хрома (III) с выделением серной кислоты, которая может восстанавливаться и сульфидировать осадок оксида хрома (III) или металлическую медь. При этом хроматированная поверхность может покрыться черными пятнами.

Чтобы предотвратить сульфидирование покрытия, необходимо тщательно отмывать серную кислоту перед хроматированием, если при хроматировании ее не используют.

Основные закономерности формирования защитного антакоррозионного покрытия, описанные выше, позволяют рекомендовать осуществлять промывку осадка в две стадии:

- первую промывку вести с целью возможно более полного удаления из пор осадка соединений меди; при этом применять слабокислый ($\text{pH} < 5$) раствор серной кислоты при температуре не выше 40°C ;
- вторую промывку вести нейтральной (лучше деионизированной) подогретой водой с целью отмытки остаточной серной кислоты и начала дегидратации гидроксида хрома (III) и полимеризации осадка.

Завершение дегидратации и полимеризации осадка происходит при сушке фольги. Сушку отмытого осадка следует вести при температуре, способствующей формированию полимерного слоя оксида хрома (III). В [12] указано, что процессы комплексообразования в растворах хрома (III) наибо-

лее развиты при температуре около 70 °С. По-видимому, эта температура должна быть оптимальной для осуществления процесса сушки влажной поверхности медной фольги.

Возможно, что увеличение продолжительности сушки может положительно сказаться на качестве хроматного покрытия (замедленное формирование полимерной гидроксопленки и завершенность этого процесса – условие равномерного и полного покрытия поверхности непроницаемой для окислителей меди хроматной пленкой). Это может быть достигнуто или снижением температуры сушки, или дополнительным увлажнением поверхности.

Таким образом, процесс сушки – это завершающий этап формирования механически прочного антакоррозионного покрытия и представляет собой сложный физико-химический процесс полимеризации осадка гидратированного гидроксида хрома (III).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Систематизация и анализ известных констант равновесия и потенциалов электродных реакций с участием различных соединений меди и хрома, которые могут образоваться в ходе хроматирования, выявили явную недостаточность термодинамических характеристик интересующих нас реакций и обусловили необходимость определения большого числа неизвестных характеристик реакций.

2. Применение принципа независимости от маршрута реакции изменения энергии Гиббса в ходе химических и электрохимических реакций, позволило рассчитать стандартные величины констант равновесия и ЭДС химических реакций, а также стандартные потенциалы электродных реакций, возможных в системе медь – хроматный раствор.

3. Применение метода термодинамического анализа для определения зависимости концентраций различных форм нахождения меди от pH раствора показало, что при pH = 5,3±5,5 гидролиз всех растворимых форм меди (I) и меди (II) сопровождается осаждением гидроксидов меди (I) и меди (II).

4. Анализ комплексообразования меди (II) в сульфатной среде показал, что в слабокислом растворе (pH = 3±5) значительная часть меди (II) в присутствии сульфат-ионов образует малодиссоциированный комплекс $[\text{CuSO}_4]$, что может иметь существенное значение для понимания катализитической роли сульфат-иона в процессе хроматирования.

5. Исследование зависимости форм нахождения хрома (VI) от pH хроматного раствора и общей концентрации CrO_3 показало, что при pH < 2 в хроматном растворе хром (VI) представлен в основном H_2CrO_4 и HCr_2O_7^- , в области pH = 2±6,5 – в основном HCrO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, при pH > 7,5 – только CrO_4^{2-} . Следовательно, в условиях хроматирования в растворе превалируют HCrO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, причем чем больше общая концентрация хроматного раствора, тем больше $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в смеси HCrO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

6. Изучение зависимости коэффициента активности ионов водорода от концентрации раствора показало большое сходство серной и хромовой кислот и их солей, что позволило прогнозировать концентрационную зависимость коэффициента активности хромовой кислоты. Зависимости среднисионного коэффициента активности хромовой кислоты и ее солей, так же как и аналогичные зависимости для серной кислоты и ее солей, описываются уравнением Дебая-Хюккеля (второе приближение). Определены параметры уравнения для некоторых соединений. Однако аналогичной зависимости для дихромовой кислоты получить не удалось из-за недостатка литературных и экспериментальных данных.

7. Термодинамический анализ возможных взаимодействий компонентов сульфатного и хроматного растворов показал, что компоненты растворов в условиях хроматирования не вступают между собой в окислительно-восстановительные реакции. Это обуславливает их устойчивость.

8. Хроматные растворы (соединения хрома (VI)) окисляют металлическую медь до растворимых или нерастворимых соединений меди (II). При этом соединения хрома (VI) восстанавливаются до растворимых или нерастворимых соединений хрома (III). Соединения хрома (II) и меди (I) в системе медь – хроматный раствор неустойчивы, могут образовываться и существовать как промежуточные продукты, постепенно переходя в соединения хрома (III) и меди (II), как наиболее устойчивые.

9..Металлический хром в хроматном растворе окисляется в зависимости от pH до растворимых или нерастворимых соединений хрома (III). Соединения хрома (II) также окисляются хроматными растворами до соединений хрома (III).

Растворимые соединения меди (II) и меди (I) являются по отношению к металлическому хрому окислителями и с большой термодинамической вероятностью переводят его в раствор в виде хроматов, дихроматов или сульфатов хрома (II) и хрома (III), а в нейтральной среде способствуют об-

разованию труднорастворимых гидроксидов хрома (II) и хрома (III).

10. В $1\div2$ М хроматных растворах при $\text{pH} < 4$ хром (III) представлен практически только катионом $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, при $\text{pH} > 6,5$ – практически только $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$; в области $\text{pH} = 4\div6,5$ присутствуют $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$, соотношение концентраций которых зависит от pH раствора.

11. Выполненные расчеты показали, что pH начала гидратообразования в растворе соединений хрома (III) зависит от ионной силы раствора и может быть охарактеризовано интервалом $\text{pH}_r = 3,9\div4,9$. Нижний предел реализуется в разбавленных или сильно концентрированных растворах (≥ 10 М), верхний – в растворах средней концентрации ($1\div2$ М). В $1\div2$ М растворах pH_r гидроксида хрома (III) близко к pH_r гидроксида меди (II), поэтому возможно образование смешанного гидроксида меди (II) и хрома (III). В разбавленном растворе pH_r хрома (III) почти на 1,5 единицы pH ниже, чем pH_r меди.

12. Анализ условий образования гидроксида хрома (II) показывает, что осаждение его происходит в реальных растворах ($\gamma = 0,1$) при $\text{pH}_r = 6,5$, а в разбавленных растворах ($\gamma = 1,0$) – при $\text{pH}_r = 5,5$, то есть гидроксид хрома (II) осаждается практически при том же pH_r , что и гидроксид меди (II).

13. Исследование комплексообразования в растворах хрома (III) показало, что наибольшей устойчивостью характеризуются гидроксо- и сульфатокомплексы. Устойчивость гидролизованных форм комплексных соединений хрома (III) значительно выше, чем негидролизованных. При температуре выше 40 $^{\circ}\text{C}$ гидролиз приводит к полимеризации комплексных соединений хрома (III). Полимеризация гидроксокомплексов хрома (III) сопровождается дегидратацией осадка и завершается образованием Cr_2O_3 , имеющим полимерную структуру.

14. В присутствии сульфат-иона, который образует с катионами хрома (III) биядерное соединение, возможно образование смешанного осадка гидроксида и сульфата хрома (III). Соотношение оксида и сульфата в осадке зависит от pH: при $\text{pH} < 2,63$ Cr_2O_3 переходит в $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, при $\text{pH} > 2,63$ сульфат переходит в оксид хрома (III). При нагревании в нейтральной среде ($\text{pH} \approx 7$) в осадке остается практически только гидроксид хрома (III), который при сушке превращается в Cr_2O_3 .

15. При быстром ведении процесса хроматирования возможно образование неравновесных форм хрома: соединений хрома (II) и металлического хрома. Последний способствует разложению сульфат-иона с выделением реагентов-сульфидизаторов меди (S , H_2S , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$...). Хром в водных растворах не сульфидизируется.

Выделение элементной серы в виде коллоидного раствора, по-видимому, способствует формированию катодной пленки при осаждении хрома и гидроксидов хрома (III).

16. Соединения меди (I) и металлическая медь могут окисляться сульфат- и гидросульфат-ионами до Cu^{2+} ($\text{pH} \leq 2+3$). Основными продуктами восстановления сульфатной серы должны быть элементная сера, тиосульфат-ион или сероводород. В сульфатном растворе, близком к нейтральному ($\text{pH} > 5$), возможно растворение меди с образованием сульфитного комплекса меди (I) $[\text{CuSO}_3]^-$.

17. В кислых растворах ($\text{pH} < 2$) возможно непосредственное сульфидирование катиона Cu^{2+} продуктами восстановления сульфат-иона (наиболее вероятно образование Cu_2S), но повышение pH и гидролиз катиона Cu^{2+} резко снижают возможность сульфидирования меди, делая ее практически невозможной. Присутствие в растворе восстановителя сульфат-иона (например металлического хрома) способствует сульфидированию меди как в кислой, так и в нейтральной средах.

18. Поскольку сульфидирование меди в процессе хроматирования может ухудшить качество медной электролитической фольги, то хроматирование следует вести таким образом, чтобы в присутствии сульфат-иона избежать образования металлического хрома даже в незначительных количествах. Растворить образовавшиеся сульфиды меди можно хроматными растворами.

19. Термодинамический анализ реакции взаимодействия хроматного раствора с медью свидетельствует о практической необратимости реакции образования слоя гидроксида хрома (III) в кислой среде. Повышение pH снижает ЭДС реакции, и обратимость реакции можно ожидать при $pH \approx 7,4$. При $pH < 5$ концентрация хрома (VI) в хроматном растворе не влияет на равновесную концентрацию растворимых соединений хрома (III). Принимаемое в практике хроматирования соотношение (CrO_3/Cr_2O_3) не имеет термодинамического обоснования, но может иметь значение как кинетический фактор.

20. В ходе взаимодействия меди с хроматным раствором в слое раствора, непосредственно прилегающим к поверхности меди, возникает дефицит ионов водорода и pH в нем несколько выше, чем в объеме раствора. Интенсификация реакции взаимодействия меди с хроматным раствором путем катодной поляризации способствует увеличению разницы pH в поверхностном слое и в объеме раствора. Это создает условия для преимущественного гидролиза ионов Cr^{3+} в слое раствора на поверхности меди.

21. При электрохроматировании при $pH = 4$ образование гидроксида хрома (III) будет происходить при катодном потенциале $\Phi_k \leq 0,8$ В, восстановление гидроксида хрома (III) до гидроксида хрома (II) – при $\Phi_k < - (0,41+50,61)$ В, а до металлического хрома – при $\Phi_k < - 1,22$ В.

В связи со значительным катодным перенапряжением, осаждение гидроксида хрома (III) осуществляют в зависимости от условий и металла-подложки при $\Phi_k = 0 \div 0,6$ В.

22. При гидролизе Cr^{3+} и последующей полимеризации происходит дегидратация и уплотнение осадка.

При низкой температуре ($25\div30$ °C) пленка осадка получается объемной, рыхлой и более длительное время может находиться в квазижидком состоянии, обеспечивая довольно свободный доступ реагентов к поверхности меди и отвод продуктов реакции. С повышением температуры до $45\div55$ °C (в поверхностном слое температура несколько выше, чем в окружающем растворе) скорость коагуляции осадка и формирования твердофазной оксидной пленки возрастает, доступ реагентов к поверхности меди затрудняется, происходит торможение реакции.

23. Формирование достаточно толстой, плотной и прочной оксидной пленки целесообразно проводить в два этапа:

- Наращивание слоя гидроксидов хрома (III) на поверхности меди. Для этого необходима максимальная проницаемость образующейся коллоидной пленки для ионов хрома (VI) и меди (II). При этом следует замедлить процессы комплексообразования, которые способствуют полимеризации соединений хрома (III) и резко ускоряются при нагревании раствора выше 40 °C. Снижение температуры раствора улучшает проницаемость коллоидной пленки.
- Дегидратация и полимеризация образовавшегося на поверхности меди слоя гидроксидов хрома (III). Комплексообразование и полимеризация соединений хрома (III) наиболее эффективны при температуре раствора около 70 °C. Такие условия можно осуществить в ходе процессов промывки и сушки осадка.

24. Процесс наращивания слоя гидроксидов хрома (III) на поверхности меди должен осуществляться при pH в поверхностном слое равном или немного выше pH начала осаждения гидроксида хрома (III) ($\text{pH}_r = 3,9\div4,9$), но с учетом защелачивания поверхностного слоя, особенно существенно при электрохроматировании, pH хроматирования может

быть ниже на 1÷2 единицы, то есть 3÷4, но выше 2,3, ниже которого устойчивы сульфаты хрома (III).

25. Промывку образовавшегося оксидного слоя также целесообразно вести в два этапа:

- Удаление растворимых примесей и меди.

При этом слой гидроксидов хрома (III) должен быть достаточно рыхлым и проницаемым для растворенных веществ. Следовательно, температура промывного раствора должна быть не выше 40 °С. Раствор должен быть слегка подкислен ($\text{pH} < 5$), чтобы обеспечить максимальную отмывку соединений меди.

- Отмывка серной кислоты и сульфатов.

Промывку вести нейтральной (лучше деионизированной) водой, которая для ускорения процессов полимеризации осадка может быть подогрета.

26. Процесс сушки промытого слоя гидроксидов хрома (III) – завершающий этап формирования прочного непроницаемого для окислителей антикоррозионного покрытия и представляет собой сложный физико-химический процесс полимеризации осадка гидратированного гидроксида хрома (III). Температура сушки должна быть около 70 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хроматирование металлов. Реферативно-библиографический указатель литературы за период 1960 - 1985 гг. // Составители: Осина А. В., Норакидзе И. Г., Ежов Е. И., Мазурчук Э. Н. - М.: МЦМ СССР, Гинцветмет, 1986
2. Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. - М.: Атомиздат, 1979. -192 с.
3. Яцмирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестабильности комплексных соединений. - М.: Изд. АН СССР, 1959. - 206 с.
4. Свойства неорганических соединений. Справочник / Ефимов А. И. и др. - Л.: Химия, 1983. - 392 с.
5. Кумок В. Н., Кулешова О. М., Карабин Л. А. Произведение растворимости. - Новосибирск: Наука, 1983. - 267 с.
6. Справочник по электрохимии /Под ред. А. М. Сухотина. - Л.: Химия, 1981. - 488 с.
7. Турьян Я. И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. - М.: Химия, 1989. - 248 с.
8. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. - М.: Высшая школа, 1985. - 455 с.
9. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. - М.: Издатинлит, 1963.
10. Николаева Н. М. Химические равновесия в водных растворах при повышенной температуре. - Новосибирск: Наука, 1982. - 231 с.
11. Краткий справочник физико-химических величин /Под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. - Л.: Химия, 1983. - 232 с.
12. Химический энциклопедический словарь /Гл.ред. И. Л. Кунянц. М.: Советская энциклопедия, 1983. - 791 с.

13. Реми Г. Курс неорганической химии. Том 2. – М.: Мир, 1966. – 836 с.
14. Некрасов Б. В. Основы общей химии. Том I. – М.: Химия, 1969. – 519 с.
15. Haare J. P., Laboda M. A., Holden A. H. Plating and Surface Finishing. J. of the Amer. Electroplaters Society. May, 1982, p.101-106.
16. Бейлар Д., Буш Д. В сб.: Химия координационных соединений. – М.: Издатнлит, 1960, с. 379.
17. Мохов А. Г., Савельев С. С, Карнаев Н. А. Полимерная природа катодной пленки при электроосаждении хрома из растворов хромового ангидрида. – Электрохимия, 1972, т. 8, вып.4, с.576-579.
18. Мохов А. Г., Карнаев Н. А. Механизмы частичного восстановления хромовой кислоты при положительных потенциалах. – Электрохимия, 1985, т. 21, вып. 2, с.237-241.
19. Данилов Ф. И., Бен-Али М. Н. Кинетика неполного электрохимического восстановления хромовой кислоты на графитовом электроде. – Электрохимия, 1988, т. 24, вып. 4, с.548-550.
20. Ефимов Е. А., Ток Л. Д., Твердынина Т. Б. Механизм восстановления аниона хромовой кислоты до трехвалентных ионов хрома. – Электрохимия, 1989, т. 25, вып. 10, с.1398-1401.
21. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. Изд. 2-е. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 3

<i>Глава 1. Процессы, возможные на поверхности меди в водном растворе</i>	5
Общие соображения	5
Реакции гидролиза различных соединений меди (II) в водном растворе	7
Электродные реакции с участием соединений меди (II)	13
Реакции с участием соединений меди (I)	16
<i>Глава 2. Влияние pH на процессы гидролиза и комплексообразования в сульфатном растворе</i>	21
Влияние pH на существование соединений меди (I)	21
Комплексообразование в сульфатном растворе меди (II)	23
Влияние pH на гидролиз ионов меди (II)	26
Влияние pH на комплексообразование в сульфатном растворе меди (II)	35
<i>Глава 3. Формы нахождения хрома (VI) в водном растворе в зависимости от pH среды</i>	39
Формы нахождения хрома (VI) в растворе	39
Зависимость коэффициента активности иона водорода от концентрации хроматных растворов	45
<i>Глава 4. Взаимодействие хроматных растворов с раствором сульфата меди, с хромом и медью</i>	51
Взаимодействие растворов соединений хрома (VI) с раствором сульфата меди	51
Взаимодействие хроматных растворов меди с металлическим хромом	52
Взаимодействие хроматных растворов с металлической медью	60
Растворение меди в хроматных растворах до соединений меди (II)	63
Растворение меди в хроматных растворах до соединений меди (I)	64
Взаимодействие соединений меди (II) с хроматными растворами	67

Взаимодействие растворенных соединений меди с хромом и соединениями хрома (II)	68
Глава 5. Зависимость от рН форм нахождения в растворе хрома (Ш) и осаждения гидроксида хрома (Ш)	76
Формы нахождения хрома (Ш) в сульфатном растворе в зависимости от рН среды	76
Осаждение гидроксида хрома (III)	79
Осаждение гидроксида хрома (II)	82
Комплексообразование в растворах хрома (III)	82
Глава 6. Сульфидирующющая способность сульфатных растворов	90
Взаимодействие сульфатного раствора с металлическим хромом	90
Взаимодействие сульфатного раствора с медью и её соединениями	93
Сульфидирование меди сульфат-ионом	97
Взаимодействие хроматных растворов с сульфидами меди	103
Глава 7. Формирование антикоррозионного слоя на поверхности меди в хроматных растворах	107
Влияние исходных реагирующих веществ, на равновесие в системе Cr (VI) – Cu	107
Определение оптимального рН хроматного раствора	112
Закономерности электрохроматирования меди	115
Задачи операций промывки и сушки	121
Заключение	124
Список литературы	131

Монография

Геннадий Николаевич Шиврин

Химические основы хроматирования меди

Подписано в печать 21.01.2014. Формат 60x84/16.

Усл. печ. л. 8,5. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Гарнитура «Таймс». Тираж 300 экз. Заказ № 79.

Издательство некоммерческого партнерства
по реализации государственной информационной политики
«Голос губернии»
390023. Г. Рязань, ул. Горького, 14
Телефон (4912) 25-65-65

Отпечатано
в ООО «Рязанский издательско–полиграфический дом
«ПервопечатникЪ»
390046, г. Рязань, ул. Введенская, 110

Cu

Cr